

Giriş

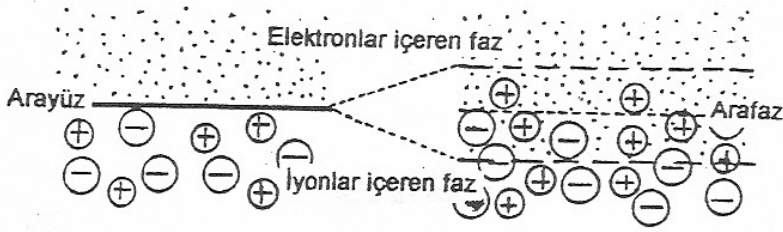
Elektrokimya, 1786'da Luigi Galvani'nin yaptığı bir deneyden sonra bilim dalı olarak kendisini göstermeğe başlamıştır. Bakır çengeller ile tutturulmuş ölü bir kurbağaya bir çelik kanca ile dokunduğu zaman kurbağanın bacak kaslarının kasıldığını fark eden Galvani, bu olayı, sinirlerden kaslara bir *hayat sıvısı* geçtiği biçiminde yorumlamıştır. Bundan on yıl sonra, Alessandro Volta, kurbağanın vücuduna dokunan iki farklı metalin oluşturduğu bir tepkime sonunda elektrik akımı meydana geldiğini düşünerek olayı doğru bir biçimde açıklayabilmiştir.

Ondokuzuncu yüzyılın ilk yarısında, H. Davy ve M. Faraday *elektroliz* olaylarını incelemişlerdir. Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru S. Arrhenius'un *elektrolitik ayrışma kuramı* ve W. Nernst'in *elektrot olaylarının termodinamiği* üzerindeki çalışmalarıyla elektrokimya hızlı bir gelişim sürecine girmiştir. Arrhenius kuramı P. Debye ve E. Hückel tarafından geliştirilmiştir (1923). Son yıllarda, aşırı potansiyel, korozyon elektrokaplama, vb gibi olayları inceleyen *elektrokimyasal kinetik* de hızlı bir gelişme göstermektedir.

Modern elektrokimyayı, *elektrikli ara fazlardaki elektron alışverişinden doğan elektrokimyasal olayların incelenmesiyle uğraşan bir bilim dalı olarak tanımlayabiliriz*. Peki ama, *ara faz ve elektrokimyasal olay* gibi kavramlar neyi anlatmaktadır?

1.1 ARA YÜZ VE ARA FAZ NEDİR? ★

Birbirine bitişik, ama biri elektronlar öbürü iyonlar içeren iki ayrı fazın arasında, fazların ikisine de değen ve kalınlığının sıfır olduğu varsayılan kuramsal bir yüzey düşünülebilir. Böyle bir yüzeye *ara yüz* diyoruz. Ara yüz, katı bir faz ile sıvı bir faz arasında



ŞEKİL 1.1 Ara yüz ile, gerçeğe daha uygun bir kavram olan ara fazın ilişkisi.

düşünülebileceği gibi, katı ile gaz, iki ayrı katı faz, vb arasında da düşünülebilir.

⇒ Varlığı kuramsal olarak düşünülebilse de ara yüzün gerçekte var olamayacağı açıktır. Çünkü, bitişik iki faz az veya çok birbirine karışır. Bir fazdan öbürüne geçiş birden ve kesinlikle değil, azar azar, sürekli bir değişimle olur. Değişimin yer aldığı bölgenin kalınlığı sıfır olamaz. Demek ki, gerçek değme bölgeleri iki boyutlu bir yüzey değil, üç boyutlu bir hacim bölgesidir. Bu üç boyutlu bölgeyi iki boyutlu kuramsal yüzeyden ayırt etmek için ara faz olarak adlandırıyoruz (Şekil 1.1).

Ara fazlarda meydana gelen olaylar hemen bütün doğal sistemler için büyük bir önem taşır. Dolayısıyla, bu olayları inceleyen elektrokimyanın öbür bilim dallarıyla yakın bir ilişki içinde bulunması kaçınılmazdır. Aşağıda verilen birkaç örnek elektrokimyanın diğer bilim dallarıyla ilişkisini açıklıkla gösterecektir.

Metallurji denilen bilim dalının uğraşlarından biri, maddeyi oluşturan atomların veya moleküllerin arasındaki etkileşimlerden yararlanarak metallerin mekanik özelliklerini açıklamaya çalışmaktır. Örneğin, katıların ısı içerikleri ve elektriksel iletkenlikleri atom ve moleküllerin yapısal özelliklerine dayandırılarak kuramsal yolla başarıyla hesaplanabilmektedir. Ama, maddeyi bir bütün olarak incelemeye dayanan yöntemler karşılaşılan önemli bir çok olayı açıklamaya her zaman yetmeyebiliyor. Örneğin, bir zorlamayla karşılaşan metallerin

bazen, birdenbire, beklenilmeyen biçimde niçin kırıldıklarını metalin yapısal özellikleriyle açıklamak her zaman mümkün olmamaktadır. İşte burada elektrokimya işe karışır. Metalin yüzeyinde bir elektrokimyasal tepkime sonucu oluşan bozuklukların, zorlamanın da etkisiyle birkaç saatte metalin içine doğru birkaç milimetre ilerleyerek kırılmaya neden olduğunu açıklar.

Başka bir örnek olarak metallerin aşınması olayını göz önüne alalım. Soy metallerin dışındaki bütün metaller doğa koşullarında sürekli bir aşınmaya uğrar. Bu aşınmaya metallerin *korozyonu* deniyor. Korozyon yüzünden dünyamızda her yıl büyük miktarlarda metal kullanılmaz hale gelmekte, ayrıca, korozyonu önlemek için de çok büyük miktarlarda para harcamak gerekmektedir. Aşınmanın ancak çok küçük bir kısmı dış mekanik etkilerden (*erozyondan*) olur (bir demir direğin kum taneciklerinin çarpmasıyla aşınması gibi). Metallerin aşınıp yok olmasının asıl önemli nedeni ise anlaşılması ve önlenmesi çok daha güç olan elektrokimyasal yüzey olaylarıdır.

Elektrokimyanın çeşitli bilim dalları üzerinde ne derece etkili olduğunu gösteren başka bir örnek biyolojik sistemlerdeki ara yüz olaylarıdır. Elektrolitler canlı fizyolojisinde çok önemli roller oynar. İnsan hücrelerinde başlıca elektrolit olarak potasyum klorür bulunmaktadır. Hücrelerin dışında ise sodyum klorür içeren bir çözelti vardır. İki elektrolit çözeltisini ayıran hücre zarında elektriksel bir denge kurulmuştur. Elektrolitlerden birinin zardan öte yana geçmesiyle zardaki elektriksel denge değişir. Örneğin, yürek hücrelerindeki bu tür geçişler nedeniyle yürek bir elektrik üretici gibi davranır ve ölçülebilir elektriksel gerilimler doğurur. Bu gerilim vücut yüzeyinde 0,002 V kadardır. Halk arasında *kalp elektrosu* olarak bilinen elektrokardiyogramlar bu gerilimden yararlanarak çekilir. Başka organlarda (örneğin beyinde) veya başka canlılarda da bu yolla, çeşitli büyüklükte elektriksel gerilimler oluşmaktadır. Örneğin, elektrikli yılan balığı 500 V'dan yüksek gerilimler üretebilmektedir. Kırılan bir kemiğin iki ucu arasında da elektrik akımları meydana gelir. Bu akımlar kemiklerin kaynaması için gerekli hücre bölünmesi işlemlerini uyarır. Dışarıdan uygulanan elektriksel gerilimler kaynamanın daha çabuk olmasını sağlar.

Elektriğin fizyolojik olaylardaki etkisine dayanan başka yöntemler de vardır. Örneğin, Çin'de, açık kalp ameliyatları da dahil birçok büyük ameliyat yalnızca *elektroakupunktur* ile gerçekleştirilen anestezi yardımıyla yapılabilmektedir. Vücudun uygun yerlerine batırılan iki veya üç çift iğne aracılığıyla 20 dakika kadar bir süre verilen 5 V ve 0,005 A'lık bir elektrik akımı 9 saat süren bir anestezi sağlayabilmektedir.

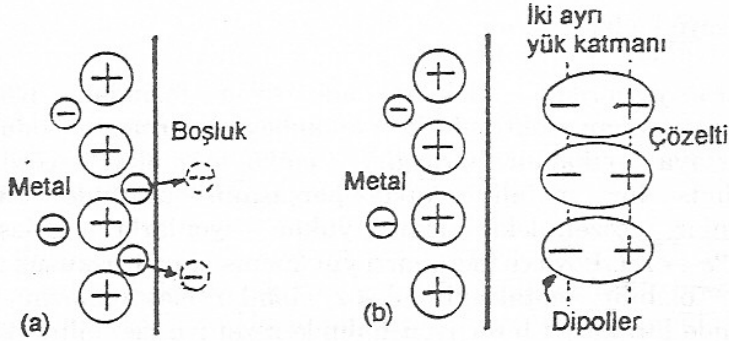
Elektrokimya bu tür olaylardan başka, *elektroliz*lerle, *elektrosentez*lerle (yani, elektriğin oluşturduğu sentez tepkimeleriyle) ve ayrıca elektrokimyasal tepkimelerden oluşan elektrik akımlarıyla da uğraşır. *Pillerin*, *akümülatörlerin*, *elektrokimyasal enerji dönüştürücülerinin* temelinde elektrokimyasal tepkimeler yatar. *Kimyasal maddelerin* ve çeşitli *metallerin* (alüminyum, bakır, sodyum, çeşitli organik maddeler, vb) elde edilişleri elektrokimyanın konusudur. Elektroliz olayının önemli bir uygulaması *metal kaplama* işlemleridir. Bunun yanı sıra *metal kalıplar* da elektrolizle hazırlanır. Kimi modern *analiz yöntemleri* (*elektroanaliz*, *potansiyometri*, *kondüktometri*, *polarografi*, vb) elektrokimya ilkelerine dayandırılmış ve bunlarla ilgili kuramlar elektrokimyacılar tarafından geliştirilmiştir.

SORULAR 1.1

- 1 Elektrokimya nasıl tanımlanabilir?
- 2 Ara yüz ve ara faz ne demektir?
- 3 Elektrokimyanın başka bilim dalları üzerindeki etkinliğini gösteren örnekler veriniz.
- 4 Elektrokimyanın ilgilendiği konular nelerdir?

1.2 ARA YÜZLER NİÇİN ELEKTRİKLİDİR?

Hemen bütün ara yüzler doğal olarak elektrikle yüklenmiştir. Bunun nedenini, örneğin bir metal parçası üzerinde düşünerek açıklayabiliriz. Metaller, eksi yüklü elektron bulutları içine gömülü artı yüklü iyonlardan oluşmuş bir yapıyla gösterilebilir. Buna *elektron denizi modeli* deniyor. Metal örgüsündeki toplam artı yük ile toplam eksi yük birbirine denk olduğu için metalin bütünü



ŞEKİL 1.2 Ara yüzlerdeki elektriklenmenin oluşumu.

yüksüz görünür.

Önce, metal fazı ile boşluk arasında oluşan ara yüzü göz önüne alalım. Metal fazındaki oynak elektronların çok yüksek enerjiye sahip olanları boşluğa kaçabilir. Böylece metalin yüzeyindeki yük dengesi bozulur. Metal artı, boşluk ise eksi yüklenir. Elektrikli bir ara yüz oluşur (Şekil 1.2a). Metaldeki elektronların art arda boşluğa kaçışı ara yüzdeki elektriksel gerilimi gitgide artırır. Elektronları geriye metale çeken bu gerilim elektronların metalden kaçma basıncına denk olunca bir dinamik denge kurulur. Bundan sonra elektriksel gerilim daha fazla artamaz. Birim zamanda kaç elektron boşluğa kaçıyorsa o kadar elektron da metale geri döner.

Şimdi, daha karışık bir sistem olan metal-hava ara yüzü üzerinde düşünelim. Havada bir miktar su buharı her zaman bulunduğuna göre bu ara yüzü bir metal katmanı ile bir nem katmanı arasında oluşmuş gibi düşünebiliriz. Nem katmanında su moleküllerinin yanı sıra suda çözülmüş oksijen molekülleri ve belki de hidrojen iyonları bulunur. Yani, nem katmanı iyonlar içeren faz, metal katmanı ise elektronlar içeren faz olmaktadır. İyonlar içeren fazdaki su moleküllerinin (bunlar dipol yapılıdır) eksi uçları, artı yüklenmiş olan (elektron kaçırdığı için) metale doğru yönelir. Böylece, ara yüzün bir yanında iki ayrı yük dizisine eşdeğer bir dipol katmanı oluşur ve elektriklenmiş bir ara yüz ortaya çıkar (Şekil 1.2b). Bu ara yüzdeki elektriksel gerilim de ancak dengeye

erişilinceye kadar artabilir.

Ara yüzlerdeki elektriklenme, iyon fazındaki iyonların metalde bulunan elektronlarla tepkimeye girmesi sonucunda da ortaya çıkabilir. Örneğin, çinko iyonları çözeltisine daldırılmış bir metalik çinko parçasının üzerinde bulunan elektronlar çözeltideki artı yüklü iyonlarla birleşebilir: $Zn^{+2} + 2e \leftrightarrow Zn$. Böylece metal artı yüklenmiş olur. Kuşkusuz bunun tersi de olabilir; metaldeki yüksüz atomlar elektronlarını metal örgüsünde bırakarak birer iyon halinde çözeltiye geçebilir. Böylece, metal katmanı eksi yüklenmiş olur. İki yönde de olabilen bu elektron geçişlerinin hızları yalnızca denge durumunda birbirine eşit olur. Denge durumu dışında, toplam elektron geçişi yalnızca bir yöne doğrudur. Bunun sonucu olarak ara yüzün bir yanı artı bir yanı eksi olarak yüklenir ve bir elektriksel gerilim ortaya çıkar. Görüldüğü gibi, hemen bütün ara yüzleri elektrikleyecek bir neden vardır. Bu elektriklenme nedeniyle maddelerin yüzey özellikleri yapısal özelliklerinden farklı olur. Dolayısıyla, katıların yüzey özellikleri ara yüzdeki elektriklenmenin değerine, yani ara yüzdeki elektrik alanının şiddetine bağlı olarak değişir.

SORULAR 1.2

- 1 Bir metal ile boşluk arasındaki ara yüz için elektriktir?
- 2 Bir metal ile hava arasındaki ara yüz için elektriktir?
- 3 Bir metal ile iyonlu bir çözelti arasındaki ara yüz nasıl elektrikleir?

1.3 ELEKTROKİMYASAL TEPKİMELE

Geçen kesimde, hemen bütün ara yüzlerin kendiliğinden elektrikle yüklendiğini ve bu yüklenmenin bir denge durumuna erişilinceye kadar sürdüğünü gördük. Şimdi de bu denge dışarıdan bozulursa neler olacağını görelim.

İnceleyeceğimiz ara yüzün bir yanında eksi yüklenmiş metalin öbür yanında ise artı yüklenmiş iyonlu çözeltinin bulunduğunu varsayalım. Dengeyi bozmak için metal katmanına bir elektron kaynağından yeni elektronlar gönderdiğimizizi düşünelim. Bu elektronlar ara faza geçecekler ve çözeltideki artı yüklü iyonlarla

birleşerek onları indirgeyeceklerdir: $M^+ + e \rightarrow M$. Böylece, elektrik göndererek bir kimyasal tepkime oluşturulmuş bulunuyor. Bu tepkime, dış elektron kaynağından yeni elektronlar sağlandığı ve çözeltide bu elektronlarla birleşecek artı iyon bulunduğu sürece yürür. Elektron sağlama hızı artırılırsa tepkime de hızlanır. Elektron akımı kesildiğinde tepkime de durur.

Bu olayın öbür kimyasal tepkimelerden bir farkı bulunduğu açıktır. Bir elektrik akımı, yani, denetlenen yönelmiş bir elektron hareketi madde ile etkileştiriliyor ve yeni maddeler elde ediliyor. Böyle tepkimelere, veya tersine, bir elektrik akımının oluşmasıyla sonuçlanan tepkimelere **elektrokimyasal tepkime** deniyor. Elektrokimyasal tepkimelere katılan birimlerin iyon olması zorunlu değildir; atom veya molekül de olabilirler. Bu yeni kavramdan yararlanarak, elektrokimyayı, kimyasal dönüşmelerle ilgili elektriksel yöntemlerle uğraşan bir bilim dalı olarak da tanımlayabiliriz. Bu tanımın, elektrik akımının neden olduğu kimyasal tepkimelerin yanı sıra, tepkimeler sırasında ortaya çıkan elektrik akımlarını da kapsadığı açıktır.

SORULAR 1.3

- 1 Elektriksel bakımdan dengede bulunan bir ara yüzdeki denge bozulursa neler olur?
- 2 Elektrokimyasal tepkime neye denir? Örnekleyiniz.

1.4 ELEKTROKİMYASAL VE TERMAL TEPKİMELERİN FARKI

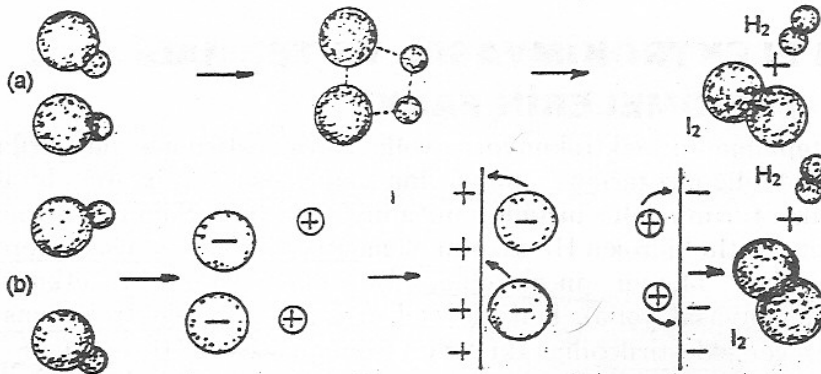
Bir tepkimenin elektrokimyasal yolla gerçekleştirilmesiyle varılan sonuç, bildiğimiz termal yolla varılan sonuca eşdeğerdir. Ama bu iki tepkime türünün oluş biçimleri bütünüyle farklıdır. Somut bir örnek olarak, iyotlu hidrojen HI gazının elementel hidrojen ve iyot vererek bozunması olayını inceleyelim. Bu olay hem ısı etkisiyle (termokimyasal yolla), hem de elektrik etkisiyle (elektrokimyasal yolla) gerçekleştirilebilir. İki yolun sonunda da, $2HI \leftrightarrow H_2 + I_2$ bağıntısıyla gösterilen tepkime gerçekleşmektedir. Ama, HI molekülünün bozunma biçimi, termokimyasal yolda başka

elektrokimyasal yolda başkadır.

Termokimyasal yolda, gaz fazında bulunan HI molekülleri birbirleriyle çarpışmaktadır. Bu çarpışmalar molekülleri uyarılmış duruma geçirebilecek kadar şiddetli ise, moleküllerdeki H-I bağlarında gevşeme olur. Buna karşılık, yeni (ama gevşek) $I\cdots I$ ve $H\cdots H$ bağları ortaya çıkar. Böylece oluşan *etkinleşmiş kompleks*, bulunduğu yüksek enerjili halde kalamaz. Ya yeniden iki tane HI molekülüne ayrışır (tepkime yok), ya da bir H_2 ve bir I_2 molekülü oluşturacak biçimde bölünür (tepkime var). (Şekil 1.3a'ya bakınız.)

HI molekülündeki H-I bağlarının kopabilmesi için gereken enerji çarpışan iki HI molekülünün kinetik enerjilerinden sağlanabildiği gibi, bir fotonun (fotokimyasal tepkime), veya radyoaktif bir maddenin fırlattığı yüksek enerjili bir tanecikğin (radyokimyasal tepkime) moleküle çarpmasıyla da sağlanabilir. Etkinleşme hangi yoldan sağlanmış olursa olsun sonuç aynıdır: etkinleşmiş kompleksi oluşturan moleküllerin içinde yeni bir bağ düzenlenmesi olur.

HI'nin elektrokimyasal bozunmasında ise durum bütünüyle değişiktir. Bu yöntemde önce HI gazı suda çözülür. Böylece H^+ ve I^- iyonları (yüksüz atomlar değil) içeren sulu bir çözelti elde edilir. Sonra, bu hidrojen ve iyodür iyonları iki ayrı *ara yüzle* çarpışarak bir elektron alışverişine girer; böylece yüksüz H ve I atomlarına



ŞEKİL 1.3 Termokimyasal yolla elektrokimyasal yol arasındaki temel farklar.

dönüşür. Bu atomlar kendi türleri ile bağlanarak hidrojen ve iyot moleküllerini oluşturur (Şekil 1.3b). Ara yüzlere elektron sağlama hızı elektriksel yolla denetlenebildiğine göre, bütün tepkimenin hızı da kolayca denetlenebilecek demektir. Böyle bir elektrokimyasal olayda çözeltinin toplam olarak yüksüz kalabilmesi için, tepkimeye giren eksi ve artı iyonların eşdeğer sayıda olmasının gerekeceği açıktır. Ancak böyle olursa sistem düzgün çalışabilir. Eksi iyonların bir ara yüze verdiği elektronlar iki ara yüzü birleştiren dış devreden geçirilerek öbür ara yüze götürülür ve orada bulunan artı iyonları yüksüzleştirmeğe harcanır. Elektronların taşınması için gereken enerji, devreye bağlanmış bir elektriksel güç kaynağınca sağlanır.

Verilen bu örnek, enerji (ısı veya elektrik enerjisi) alan bir tepkimedir. Kimi termal tepkimelerin ise enerji verdiğini biliyoruz. Günlük yaşamımızdaki enerji gereksinmemizin çoğunu böyle tepkimelerden yararlanarak (çeşitli yakıtları yakarak) karşılıyoruz. Bu tepkimelerin bazıları elektrokimyasal yolla da gerçekleştirilebilir. Böyle tepkimelerde iki madde iki ara yüz ile kendi istekleriyle elektron alışverişine girer. Böylece, dışarıdan bir güç kaynağına gerek kalmadan, elektronları dış devrede sürükleyen bir elektriksel gerilim doğar. Bu gerilimin sağladığı elektrik akımından birçok yerde yararlanıyoruz (piller, akümülatörler, vb). Hem termal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleşebilen ve enerji veren bir tepkime her iki halde de aynı miktarda enerjiyi verir. Ama, eğer elektrokimyasal yol kullanılırsa, tepkimeden çıkan enerjinin çok daha büyük bir kısmı mekanik enerjiye çevrilebilmektedir.

Kısaca özetlersek, termokimyasal tepkimeler ile elektrokimyasal tepkimelerin arasında şu farkların bulunduğunu söyleyebiliriz:

- (i) Termokimyasal tepkimelerde, tepkimeye katılan birimler birbirleriyle çarpışır. Elektrokimyasal tepkimelerde ise birbirleriyle değil, her biri bir elektron değişim alanı olan iki ara yüzle çarpışırlar.
- (ii) Termokimyasal tepkimelerde, moleküllerin içindeki bağlar çarpışma sırasında ve sonunda yeniden düzenlenir ve yeni

birimler oluşur. Elektrokimyasal tepkimelerde ise bağların yok olması veya yeniden oluşması ara yüzlerdeki elektron alışverişi sonunda gerçekleşir.

- (iii) Bir elektrokimyasal tepkimenin hızı, elektron göçünü sağlayan güç kaynağını ayarlayarak çok kolay bir biçimde denetlenebilir. Termokimyasal tepkimelerin hızının denetlenmesi ise çok daha güçtür.
- (iv) Isı yayan bir tepkime termokimyasal yol yerine elektrokimyasal yolla yürütülürse, tepkimeden elde edilen enerjinin çok daha büyük bir yüzdesi mekanik enerjiye dönüştürülebilir.

SORULAR 1-4

- 1 Hem termokimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilen bir tepkime söyleyiniz ve tepkimenin bu iki yoldaki yürüyüş biçimini açıklayınız.
- 2 Kimyasal tepkimelerle elektrokimyasal tepkimelerin arasındaki farklar nelerdir?

1.5 ELEKTROKİMYA DERSİNDE NELERİ ÖĞRENMEİYİZ?

Modern elektrokimya elektrikli ara fazlardaki elektrokimyasal olaylarla uğraştığına göre, elektrokimya dersinin asıl konusu da bu olmalıdır. Ama, bir ara fazdaki olaylar tek başına incelenemez. Ara fazda olup bitenleri anlayabilmek için, bu ara fazı oluşturan iki ayrı fazı, yani, elektronlar ve iyonlar içeren fazları iyice tanımak gerekir.

Elektronlar içeren faz çoğunlukla bir metaldir. Metallerin özelliklerinin incelenmesi katı hal fiziğinin konusudur. Öyleyse, elektrokimyacıların bu konuyla ayrıca uğraşmasına gerek yoktur. Katı hal fiziğinin verdiği sonuçlardan yararlanmak yeterlidir.

İyonlar içeren faz hemen her zaman bir iyon çözeltisidir. İyonlu çözeltilerin özelliklerini şimdiye kadar hep elektrokimyacılar incelemiştir. 1910-1950 arasında iyonlu çözeltilerle ilgili olarak elektrokimyacıların yaptığı araştırmalar

öylesine çoktur ki, buna bakılarak elektrokimyanın konusunun yalnızca iyonlu çözeltiler olduğu bile söylenebilir. Ancak, 1950'lerden sonra, elektrokimyanın gerçek konusunun ara fazdaki olaylar olduğu, iyonlu çözeltilerin incelenmesinin ise bir yan uğraş olması gerektiği düşünülmeye başlanmıştır. İyonlu çözeltilerle özel olarak ilgilenen başka bir bilim dalı bulunmadığından, *iyonik* adı altında toplayabileceğimiz bu konuları inceleyecek yeni bir bilim dalı kuruluncaya kadar onları gene elektrokimyacılar inceleyecektir. Nitekim, günümüzde de elektrokimyacılar bu konularda pek çok araştırma yapmaktadırlar. Gerçek elektrokimya ile iyonik herhalde er geç birbirinden ayrılacaktır. Çünkü, iyonik dediğimiz çözeltilerdeki iyon etkileşmeleri konusu ile, *elektrodik* diyebileceğimiz ara yüzlerdeki elektron alışverişi konusu birbirinden çok ayrı şeylerdir. Kısaca söylersek, iyonların etkileşmesi konusu çözeltili kuramlarıyla ve sıvıların özellikleriyle ilgilidir; istatistik mekaniğin sıvılardaki taneciklerin etkileşmesine uygulanmasıdır. Bu nedenle, belki *çözeltilerin fizikokimyası* içinde incelenmesi daha doğrudur. Ama, nerede incelenirse incelensin, bir elektrokimyacı nasıl katı hal fiziğinin metaller için söylediklerini bilmek zorunda ise, iyonun çözeltiler için söylediklerini de bilmek zorundadır. Ancak o zaman bu iki faza değen ara fazda geçen olayları incelemeye başlayabilir.

Elektrokimyanın asıl konusu olan elektrodik ise, ara yüz kimyası ve elektrostatik ile ilgilidir. 1950'den sonra kuvantum mekaniğinin de uygulanmasıyla büyük gelişmeler gösteren bu konuyu incelemek için, metalik fazı da iyonik fazı da ayrıntılarıyla incelememiz gerekir. Ancak ondan sonra ara yüzde geçen olaylar üzerinde daha bilinçli olarak durabilir, olayları daha iyi değerlendirebiliriz. Bu kitapta, gerçek elektrokimya konularının daha ileri bir düzeyde incelenebilmesine temel olacak bilgilerin verilmesiyle yetinilmiştir. Elektrokimyanın özel konularında araştırma yapabilmek için gereken daha ileri düzeydeki bilgiler, ya da uygulamayla ilgili teknik bilgiler bu kitabın amacı dışındadır.

SORULAR 1-5

- 1 Elektrokimyanın asıl konusu nedir?
- 2 İyonik ve elektrodik sözcükleri birer bilim dalı olarak neyi anlatır?

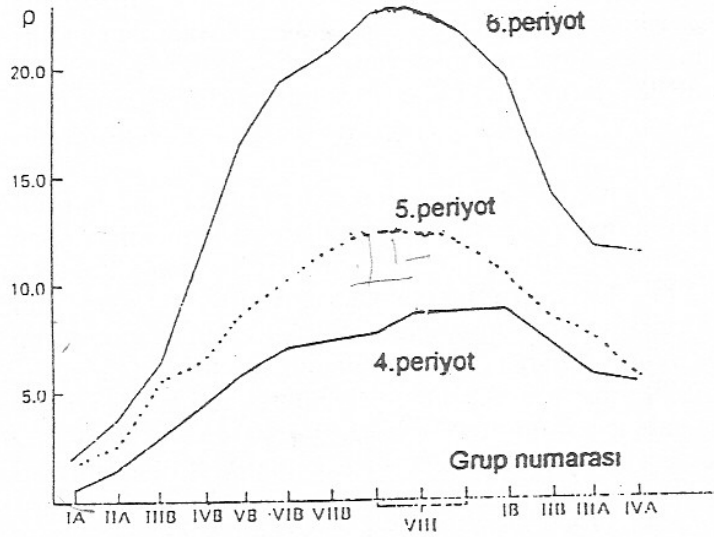
Metal Fazı

Kesim 1.5'te belirtildiği gibi, ara yüzlerdeki olayları inceleyebilmek için önce metal fazıyla ilgili bilgileri öğrenmek zorundayız. Ancak böylece metallerin ara yüz olaylarına nasıl katılabileceklerini ve bu olayları nasıl etkileyebileceklerini anlayabiliriz. Bu bölümde metallerle ilgili bilgiler amacımıza yetecek kadar verilmiştir.

2.1 METALLERİN FİZİKSEL ÖZELİKLERİ

Metal adı altında toplanan elementlerin hepsinde ortak olan kimi özellikler vardır. Bu özellikler metalden metale, çok veya az belirgin olmak üzere, geniş sınırlar arasında değişebilmektedir. Bütün metaller parlaktır; yani ışığı iyi yansıtırlar. Altın, bakır, bizmut, mangan gibi birkaç metalin dışındaki bütün metallerin rengi beyazdır. Metallerin elektrik ve ısı iletkenliği çok iyidir. Metallerdeki elektriksel iletkenlik tuz çözeltilerinininkinden çok daha büyüktür ve onunla aynı türden bir iletkenlik olmadığı hemen göze çarpmaktadır. Isıtılan veya belirli dalga boylarında ışığa tutulan metaller elektron yayar. Metallerin başka bir ortak özeliği çekiçle dövülebilmeleri, levha veya tel haline getirilebilmeleridir.

Bu özelliklerin bütün metallerde aynı derecede bulunmadığını, metalden metale geniş sınırlar içinde değişebildiğini söylemiştik. Örneğin, cıvanın erime noktası 234 K iken, tungsteninki 3683 K'dir. Alkali metaller bıçakla kesilebilecek kadar yumuşak iken, osmiyum camı çizebilecek kadar serttir. Gümüşün elektrik iletkenliği cıvanının 63 katı kadardır. Oldukça kötü bir metalik iletken sayılan kurşun, silisyum veya germanyumdan 4000 kat daha iletkendir, vb. Metal özelliklerinin hepsini, açık ve belirgin biçimde gösteren metaller yalnızca birkaç tanedir. Altın, gümüş, platin, bakır bunlardandır. Geri kalan metallerin çoğunda bu özelliklerden birinin veya bir kaçının zayıfladığı görülür.

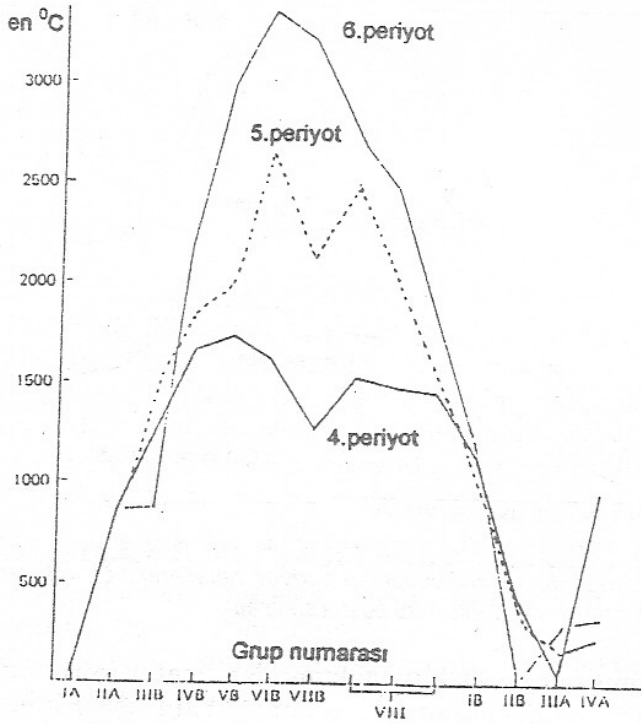


ŞEKİL 2.1 Dördüncü, beşinci ve altıncı periyot metallerinin öz kütlelerinin grup numarasıyla değişimini gösteren grafik.

Örneğin, tungsten parlaklık bakımından metal görünümündedir; fakat kolay kırılır, işlenmesi zordur. Yani işlenebilme özeliği zayıftır. Kurşun yumuşaktır, kolay işlenebilir; ama onun da elektrik iletkenliği iyi değildir, vb. Yani sonuç olarak, metal özellikleri olarak bilinen özelliklerin her metalde aynı derecede görülmediğini unutmamalıyız.

✱ Metallerin özelliklerinin geniş sınırlar arasında değişmesine başka bir örnek de öz kütlelerindeki büyük farklılıklardır. Periyotlu dizgede 4, 5 ve 6. periyotta bulunan metallerin öz kütlelerinin grup numarasına göre nasıl değiştiği Şekil 2.1'deki grafikte görülmektedir. Metal veya ametal bütün katı elementlerin en hafifi bir metal (lityum) olduğu halde, en ağırı da bir metaldir (osmiyum). Fakat, gene de, metallerin çoğunun öz kütlesi ametallerden daha yüksektir. Hafif olan metaller periyotlu dizgede birinci ve ikinci grupta bulunan metallerdir.

Metallerin öz kütlelerinin çoğunlukla yüksek olmasının nedeni metalik örgü yapısının sık istiflenme biçiminde olmasıdır.



ŞEKİL 2.2 Dördüncü, beşinci ve altıncı periyot metallerinin erime noktalarının grup numarasıyla değişimini gösteren grafik.

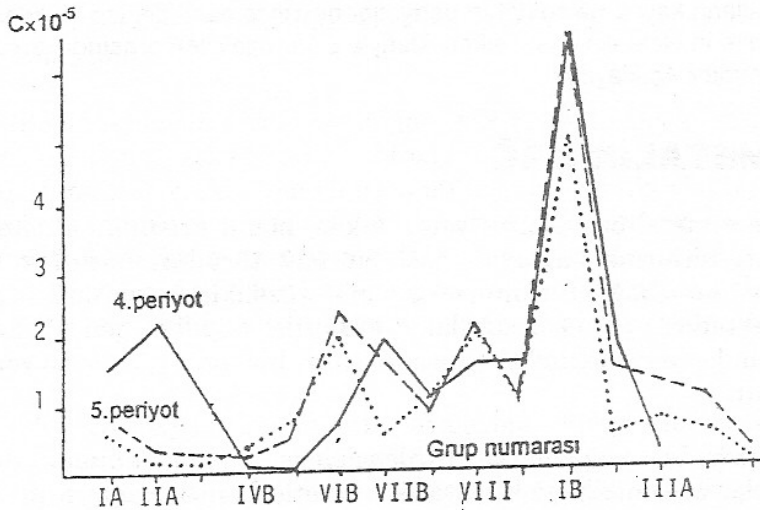
Bu sık istiflenmenin yanı sıra, periyotlu dizgede bir periyot boyunca ilerlerken atom yarıçapları gitgide küçüleceği ve sekizinci grupta en küçük değerini alacağı için periyot boyunca öz kütle giderek artar. Buna göre, IA grubu metalleri, periyotların en büyük yarı çaplı ve en küçük kütleli atomlarına sahip oldukları için ve ayrıca kristal örgüleri de çok sık istiflenmiş olmadığı için, çok düşük öz kütlelere sahiptir.

Metallerin geniş sınırlar arasında değişen bir özeliği de erime ve kaynama noktalarıdır. Şekil 2.2'de dördüncü, beşinci ve altıncı periyot metallerinin erime noktalarının grup numarasına bağlı olarak nasıl değiştiği gösterilmiştir. Çok düşük ve çok yüksek erime noktasına sahip birkaç metal bulunsa da, metallerin çoğunun

erime noktasının oldukça yüksek olduğu göze çarpıyor. Ayrıca, metallerin erime noktalarındaki çeşitlilik ametallerdeki çeşitlilikle karşılaştırılamayacak kadar dar sınırlar içindedir. Ametallerin erime noktaları, gaz ametallerin çok düşük erime sıcaklıklarıyla elmas gibi katıların çok yüksek erime sıcaklıkları arasında değişir.

Metallerin kaynama noktalarının, erime ısılarının, buharlaşma ısılarının ve sertliklerinin gidişini gösteren eğriler de az çok Şekil 2.2'deki eğrilerin görünümündedir. Bu eğrilerin maksimumları aşağı yukarı geçiş elementlerinin bulunduğu bölgeye rastlamaktadır. Çünkü metalik bağ, kendisini oluşturan serbest elektronları daha çok sağlayabilen bu elementlerde en belirgin olarak ortaya çıkabilmektedir. Kesim 2.2'de göreceğimiz gibi, metalik bağın kuvvetini etkileyen, atom yarıçapları, çekirdek yükü, ortaklaşa kullanılabilecek yörüngemsi sayısı, kristal biçimi, vb gibi ikinci derecede etkenler de vardır. Fakat bu etkenlerin en önemlisi bağa katılabilecek serbest elektron sayısıdır. Geçiş elementleri bu elektronları bol bol sağlayabilmektedir.

Metallerin en özgün özellikleri parlaklık, ısı iletkenliği, elektrik iletkenliği ve biçim değiştirebilme yeteneğidir. Yüksek elektrik



ŞEKİL 2.3 Dördüncü, beşinci ve altıncı periyot metallerinin iletkenlik değerlerini gösteren grafikler.

iletkenliği hemen yalnız metallere özgü bir özelliktir. Fakat, metallerde, elektrik iletkenliğinin gidişiyle diğer özelliklerin gidişi arasında bir koşutluk olmadığı da dikkati çekiyor. Şekil 2.3'te verilen iletkenlik eğrilerinin, örneğin erime noktası eğrilerine pek uymadığı açıktır. Dikkati çeken diğer bir nokta da, 1B grubundaki üç metalin (bakır, gümüş, altın) en yüksek elektrik iletkenliğine sahip metaller olmasıdır. Metallerin ısı iletkenliği de genellikle elektrik iletkenliğine koşuttur. Isı iletkenliği en yüksek olan metaller 1B grubu metalleridir. Elektrik ve ısı iletkenliği gibi, parlaklık, sertlik ve biçimlendirilebilme yeteneği de metalden metale değişir. Düzgün bir gidiş göstermeyen bu değişimleri periyotlu dizgeye dayanarak açıklamak öz kütlelerdeki kadar kolay değildir. Fakat yine de, bütün metallerde az veya çok kuvvetle görünerek ortak olan özellikler metalik bağ kavramıyla açıklanabilmektedir.

SORULAR 2-1

- 1 Bütün metallerde az veya çok belirgin de olsa ortak olan özellikler nelerdir?
- 2 Metallerin öz kütleleri periyotlar boyunca nasıl değişir? Bu değişimi periyotlu özelliklerle nasıl açıklayabilirsiniz?
- 3 Metallerin kaynama noktaları periyotlar boyunca nasıl değişir? Neden?
- 4 Metallerin elektrik ve ısı iletkenlikleriyle diğer özellikleri arasında koşutluk var mıdır? Açıklayınız.

2.2 METALİK BAĞ

Metallere metal özelliklerini veren etken, metal kristalini oluşturan atomları birbirine bağlayan özel bir bağ türüdür. **Metalik bağ** denilen bu bağ türünün ne gibi özellikleri vardır? Nasıl oluşmaktadır? Bu konulardaki ayrıntılı bilgiler genel kimya derslerinde verilmektedir. Burada kısa bir özet vermek yeterli olacaktır.

Kimyasal bağ, hangi türden olursa olsun, daima, yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik kuvvetlerle ilişkilidir. Kimyasal bağ türlerinin bir uç hali olan **iyonik (elektrovalent) bağ**da, atomlardan birindeki bir veya daha fazla elektronun öbür atom tarafından, kendi atomuyla hiç ilişkisi kalmayacak şekilde çekilip

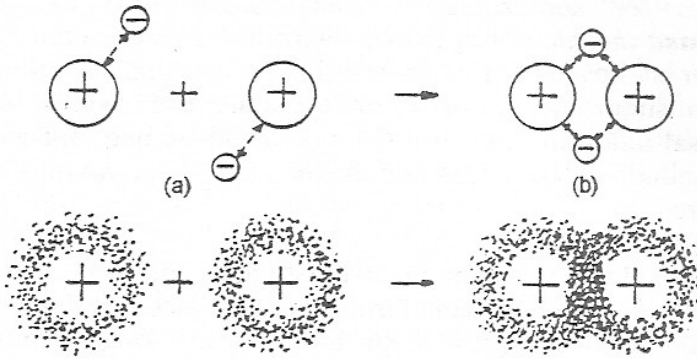
alınması söz konusudur. Kimyasal bağın öteki uç hali olan **ortaklaşa** (*kovalent*) bağda ise, elektron ilgileri eşit olan atomların aynı bir elektronu tamamen eşit haklarla ortaklaşa kullanmaları söz konusudur. Arı iyonik ve arı ortaklaşa bağa pek az rastlanır. Kimyasal bağların çoğu, iyonik veya ortaklaşa bağ gibi görünseler de, genellikle bu ikisi arasında (birine biraz daha yakın) bir özeliğe sahiptir.

Arı ortaklaşa bağın nasıl oluştuğunu hidrojen molekülünde inceleyelim. Hidrojen atomlarının *1s* yörüngemsilerinde spinleri farklı iki elektron için iki yer bulunmasına karşın yalnızca bir elektron vardır. Bir de boş yer bulunmaktadır. Bu tek elektron atom çekirdeğinin çevresini simetrik bir yayılımla kaplamaktadır.

İki hidrojen atomu birbirini etkileyebilecek kadar yakınlaşırsa, atomların çekirdekleri hem kendi elektronunu hem de öbür atomun elektronunu aynı biçimde çekmeye başlar. Bu durumda, iki atomun **atom yörüngemsileri**, çekirdeklerin arasında kalan bölgede birbirinin içine girer ve dolayısıyla bu bölgede bir elektronun bulunması olasılığı öteki bölgelerdekinden daha fazla olur (Şekil 2.4'e bakınız). Çekirdeklerin arasındaki eksi yük yoğunluğu artı yüklü çekirdekleri kendisine çekeceği için iki çekirdek birbirine bağlanmış olur.

Böylece oluşan ortaklaşa bağda, her bir hidrojen atomu kendi elektronundan başka komşu atomda bulunan elektrondan da yararlanmaktadır. İki atoma birden ait olan toplam iki elektron hem birinci atomun hem de ikinci atomun *1s* yörüngemsilerinde bulunabilmektedir. Sonuç olarak iki atomun da *1s* yörüngemsileri dolmuş olur. Bu çeşit bir bağlanmada elektronların dolaşabileceği başka bir yer yoktur. Bu bağlanma *kesin, belirli ve yönelmiş* bir bağlanmadır.

Modern bağ kuramına göre, aralarında kimyasal bağ oluşan iki atomdaki atom yörüngemsileri birbiriyle kaynaşarak, *kaynaşan atom yörüngemsilerinin sayısı kadar molekül yörüngemsisi* oluşturmaktadır. Hidrojen atomları söz konusu ise, iki tane *1s* yörüngemsisi kaynaşarak iki tane molekül yörüngemsisi meydana getirir. Tıpkı atom yörüngemsilerinde olduğu gibi zıt spinli ikiye



ŞEKİL 2.4 İki hidrojen atomundan hidrojen molekülünün oluşması. (a) Atomlar uzakken yalnızca kendilerine ait elektronu çeker. İki atomda da bir elektronluk boş yer vardır. (b) Atomlar yaklaşıncı hem kendi elektronlarını hem de komşu elektronu çekerler. Elektronlar hem kendi yörüngelerinde hem de komşu atomdaki boş yörüngesinde dolunarak iki çekirdeği adeta bir kılıf içinde tutar. Çekirdeklerin arasında oluşan görece daha eksi bölge iki çekirdeği elektostatik olarak birbirine bağlar.

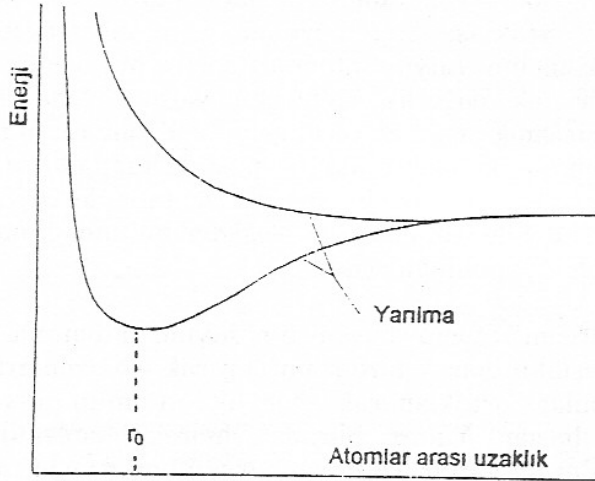
elektron alabilen bu molekül yörüngelerinin birisinin enerji düzeyi $1s$ düzeyinden aşağıdadır. Buna **molekül bağ yörüngesi** deniyor. Öbür molekül yörüngesinin enerji düzeyi ise $1s$ düzeyinden yüksektir. Buna **molekül antibağ yörüngesi** denir. Bağlanan iki H atomuna ait olan toplam iki elektronun, düşük enerjili olan molekül bağ yörüngesine geçeceği ve böylece, ayrı ayrı iki H atomuna göre daha düşük bir enerji halinde bulunan H-H molekülünün meydana geleceği açıktır.

Birleşen iki atomun ortaklaştıkları elektronların sayısı ikiden fazla olsaydı, bu fazla elektronlar başka yer bulamadıkları için daha yüksek enerjili olan molekül antibağ yörüngesine geçeceklerdi. Bu geçiş enerji isteyen bir olaydır. Bu nedenle, eğer antibağ yörüngesine girmek zorunda kalan elektronların sayısı bağ yörüngesine girebilen elektron sayısından az değilse, yani sonuçta bir enerji kazancı olamıyorsa, iki atom arasında bağlanma olmaz.

Şimdi de, iki lityum atomu arasında hidrojen molekülündekine benzer bir ortaklaşa bağ meydana gelip gelemeyeceği konusu üzerinde düşünelim. Lityum atomlarının da, hidrojeninde olduğu gibi yalnızca bir tek değerlik elektronu vardır. Ama bu elektron *1s* yörüngemsisinde değil *2s* yörüngemsisindedir. Lityum atomunun *1s* yörüngemssisi iki elektronla dolmuş durumdadır. İkinci enerji düzeyinde *2s* yörüngemsisinin yanı sıra üç tane de *2p* yörüngemssisi vardır. Bu düzeyde yalnızca bir elektron bulunduğuna göre, yedi elektronluk boş yer olduğu açıktır.

Bir lityum atomu başka bir lityum atomuna yaklaşırsa, atomlar karşılıklı olarak birbirinin değerlik elektronlarını çeker ve bu elektronlar ortaklanarak her iki atomun çevresinde de dolanmaya başlar. Yalnız, burada hidrojen molekülündekinden değişik bir durum vardır. Hidrojen molekülündeki elektronlar ancak tek boş yer olan *1s* yörüngemssisine girebiliyor, böylece, kesin, yönelmiş, belirli bir bağ oluşuyordu. Oysa, iki lityum atomunun kaynaşan ikinci enerji düzeylerinde yedi tane boş yer olduğu için, komşu atomun değerlik elektronu bu yedi boş yerden herhangi birine girebilir. Böylece gene gene bir ortaklaşa bağ oluşur, ama bu bağ belirli ve yönelmiş değildir.

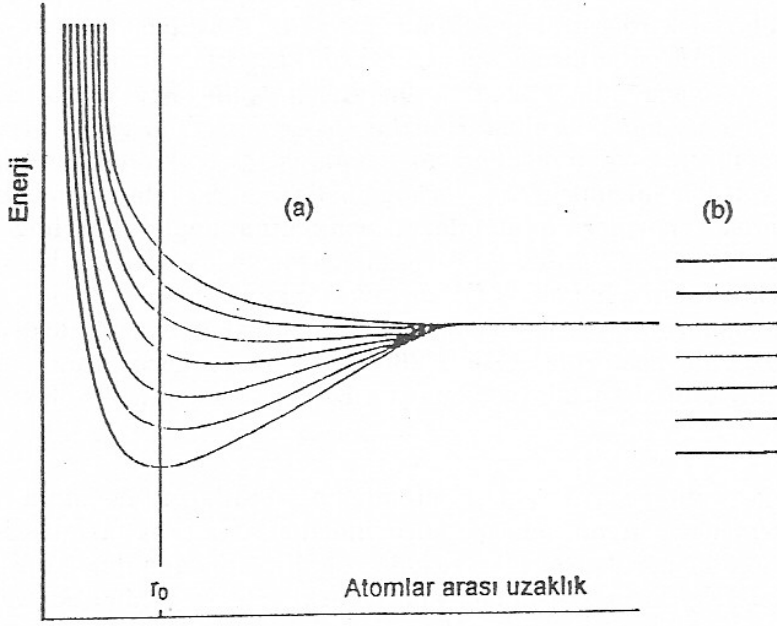
Lityum atomlarında değerlik elektronunun bir tane oluşuna karşılık boş yörüngemssilerin çok daha fazla oluşu, birbiriyle etkileşmeye girebilen atom sayısının ikiden çok olabilmesi olanağını da sağlar. Bir bakıma, bunu zorunlu kılar da diyebiliriz. Hidrojen molekülünü oluşturacak atom sayısının ikiden fazla olması olanaksızdır. Çünkü, ikinciden sonra gelecek atomların elektronlarının girebileceği boş yer yoktur. Oysa, lityum molekülünde (lityum kristalini dev bir molekül gibi düşünebiliriz) uzayda üç boyutlu olarak sıralanmış pek çok sayıda atom vardır. Her bir atomun değerlik elektronu komşu atomların çevresinde boş yörüngemssiler bulabilir ve oralarda da dolanarak bütün bu atomları birbirine bağlar. Özetle söylersek, metal atomlarını kristalin içinde bir arada tutan şey *yönelmemiş* bir çeşit ortaklaşa bağdır. Bu bağ çeşidi ancak, boş değerlik yörüngemssilerinin sayısı değerlik elektronlarından çok olduğu ve değerlik elektronlarının atoma sıkıca bağlı olmadığı (iyonlaşma enerjisinin küçük olduğu) durumlarda ortaya çıkar. Periyotlu dizgenin asal gazlara yakın



ŞEKİL 2.5 İki lityum atomunun 2s yörüngemsilerinin enerji düzeyinin atomların arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini gösteren enerji diyagramı.

gruplarında değerlik yörüngemsileri neredeyse dolmuş bulunduğu ve dolayısıyla buralardaki elementlerin iyonlaşma enerjileri büyük olduğu için, bu elementlerin metalik bağ yapması olanaksızdır. Nitekim bu elementler metal değil ametaldir. Oysa, soldaki gruplarda yeni bir enerji düzeyi daha yeni doldurulmaya başlanmıştır. Düzeyde birçok boş yörüngemsi bulunmaktadır. Buralardaki elementlerin iyonlaşma enerjileri de küçüktür. Dolayısıyla metalik bağ yapabilirler ve hepsi birer metaldir.

Metalik bağın oluşumu modern bağ kuramında **molekül yörüngemsisi bantları** ile açıklanır. Tipik bir metal olan lityumun ikişer tane atom yörüngemsisine (AY) sahip olan atomları birbiriyle etkileşince, toplam olarak dört tane molekül yörüngemsisi (MY) meydana gelir. Bu dört MY'den ikisi bağ ikisi antibağ yörüngemsisidir. MY'lerin her birisi iki lityum atomuna birden aittir. Bu durumu Şekil 2.5'teki gibi bir enerji diyagramıyla gösterebiliriz. Diyagramdan açıkça görüldüğü gibi, atomlar birbirinden uzakta iken iki atomdaki 2s yörüngemsilerinin enerji



ŞEKİL 2.6 (a) İkiden çok atomdan oluşan bir lityum atomları topluluğunda, 2s yörüngemsilerinden oluşan MY'lerin enerji düzeylerinin atomlar arasındaki uzaklığa bağlı olarak nasıl değiştiğini gösteren enerji diyagramı. (b) Her bir yörüngemsi için, r_0 uzaklığındaki enerji düzeyleri.

düzeyleri aynıdır. Atomlar birbirine yaklaştıkça iki 2s yörüngemsisinden, biri bağ (σ_{2s}) biri de antibağ (σ_{2s}^*) olmak üzere iki molekül yörüngemsisi oluşur. Bağ yörüngemsisinin enerji düzeyi atomlar birbirine yaklaştıkça düşer, bir minimumdan geçer ve sonra hızla artar. Minimum enerjiye karşı gelen r_0 uzaklığı, iki atomun dengede bulunabildikleri ve bir bağ oluşturabildikleri uzaklıktır.

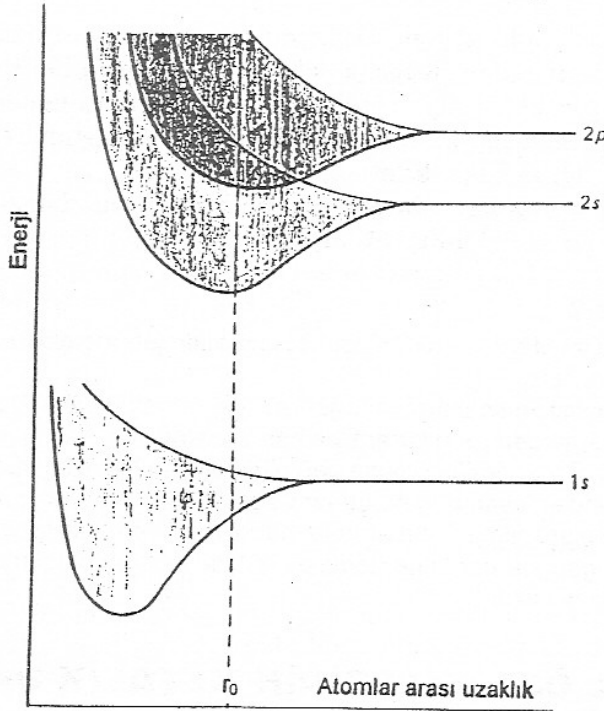
Antibağ yörüngemsisinin enerji düzeyi ise atomlar birbirine yaklaştıkça sürekli olarak artar. Yani, her zaman, 2s atom yörüngemsisinin enerji düzeyinden daha yüksektir. Dolayısıyla, atomlardaki elektronlar bu yüksek enerjili antibağ molekül yörüngemsisine geçmektense kendi atom yörüngemsilerinde kalmayı tercih ederler. Fakat eğer bağ MY'sine iki elektron

girmişse, onlardan kazanılan enerjinin bir kısmını harcayarak üçüncü bir elektron antibağ MY sine girebilir. Dördüncü elektronun da antibağ MY sine girmesi gerekecekse, kazanılan enerjinin tümü harcanmış olacağından, atomlar bu durumda hiç bağ yapmamayı tercih eder ve molekül oluşturmazlar. Eğer yan yana gelen lityum atomları iki tane değil de daha çok sayıda ise (gerçekte de böyledir), atomların her birindeki $2s$ yörüngemsileri geri kalan atomlarla etkileşerek, enerjileri o atomların uzaklığına bağlı olan bağ ve antibağ MY lerine yarılr. Böylece, enerji düzeyleri birbirinden çok az farklı olan birçok MY ortaya çıkar (Şekil 2.6a). Bu yörüngemsilerin r_0 denge uzaklığına karşı gelen enerji düzeyleri birer çizgi ile gösterilirse Şekil 2.6b'deki gibi bir çizgi bandı elde edilir. Böyle bir banttaki her enerji düzeyine zıt spinli iki elektron girebilir.

Eğer bir araya gelen atomların (bunların hepsinin $2s$ yörüngemsileri aynı enerji düzeyindedir) sayısı çok fazlalaşırsa, Şekil 2.6a'da görülen eğriler gitgide çoğalır, ama bandın genişliği değişmez. Eğrilerin arasındaki enerji farkı gitgide azalır. Sonunda çizgiler birbirine girer ve kesiksiz, sürekli bir bant ortaya çıkar. Böyle bir bant enerji bakımından süreklilik göstereceği için, atomlardaki herhangi bir değerlik elektronunun çok düşük sıcaklıklarda bile bir enerji düzeyinden öbürüne kolayca geçebileceğini ve bandın içinde her yerde rahatça dolaşabileceğini söyleyebiliriz.

Banttaki sıkışık enerji düzeylerinin her birinde zıt spinli iki elektron bulunabilir. Dolayısıyla, N tane atomdan oluşan ve N tane enerji düzeyi içeren bir bant $2N$ tane elektron alabilir. Ama, her lityum atomunda bir tane değerlik elektronu bulunduğuna göre banda N tane elektron girecek N tane de boş yer kalacaktır.

Bunun yanı sıra, lityum atomunun ikinci enerji düzeyinde $2s$ 'den başka $2p$ yörüngemsilerinin (üç tane) de bulunduğu gözden kaçırılmamalıdır. $2p$ yörüngemsilerinin enerji düzeyi $2s$ 'ninkinden yalnızca biraz yüksektir. Bu nedenle, $2p$ yörüngemsilerinin yarılmamasıyla oluşan bağ yörüngemsilerinin (bunlar σ bağı yanında π bağları da oluşturabilirler) enerji düzeyi $2s$ 'nin antibağ yörüngemsilerinininkinden düşük olur ve dolayısıyla $2s$ bandı ile $2p$



ŞEKİL 2.7 2s ve 2p enerji bantlarının çakışmasıyla, değerlik elektronları daha büyük bir yörüngemsi bölgesinde serbestçe dolaşabilme olanağına sahip olabilmektedir.

bandı iç içe girebilir (Şekil 2.7). Yani 2s bandı ile 2p bandı tek bir bant gibi düşünülebilir.

Her bir lityum atomu üç tane 2p ve bir tane 2s yörüngemsiyi sağladığına göre, N tane atom, $4N$ tane enerji düzeyi içeren bir bant oluşturacaktır. Bu bant $8N$ tane elektron alabilir. Öyleyse, lityum bandının ancak sekizde biri elektronlar tarafından doldurulmuş olacaktır.

Metallerdeki değerlik elektronları bandın boş bölgelerinde rahatça dolaşabildikleri için çok iyi bir elektrik iletkenliğini sağlayabilmektedirler. Eğer 2s ve 2p bantları üst üste çakışmasaydı, bazı metallerin elektriği iletmesi mümkün olmazdı. Örneğin,

berilyumun 2s bandı 2p ile çakışmasaydı, 2s yörüngemsisini tamamen doldurmuş olan değerlik elektronları burada serbestçe hareket edemeyecekleri gibi aradaki enerji uçurumu nedeniyle 2p bandına da geçemeyecekler ve dolayısıyla berilyum elektriği iletemeyecekti. Oysa, iki bant birleştiği ve 8N tane elektron alabilecek bileşik bantta yalnızca 2N tane elektron dolaştığı için berilyum da elektriği iletebilmektedir.

SORULAR 2-2

- 1 Ortaklaşa bağ nasıl bir bağıdır? Nasıl oluşur? Hidrojen molekülü üzerinde açıklayınız.
- 2 Bağ yörüngemsisi ve antibağ yörüngemsisi ne demektir? Ortaklaşa bağın oluşumu modern bağ kuramıyla nasıl açıklanır?
- 3 İki lityum atomu arasında ortaklaşa bağ oluşabilir mi? Açıklayınız. Lityum atomları arasında oluşan bağ ne tür bir bağıdır?
- 4 Metalik bağın oluşabilmesi için atomlar hangi özelliklere sahip olmalıdır?
- 5 Molekül yörüngemsisi bandı ne demektir? Metalik bağın oluşumu bu kavramla nasıl açıklanır?

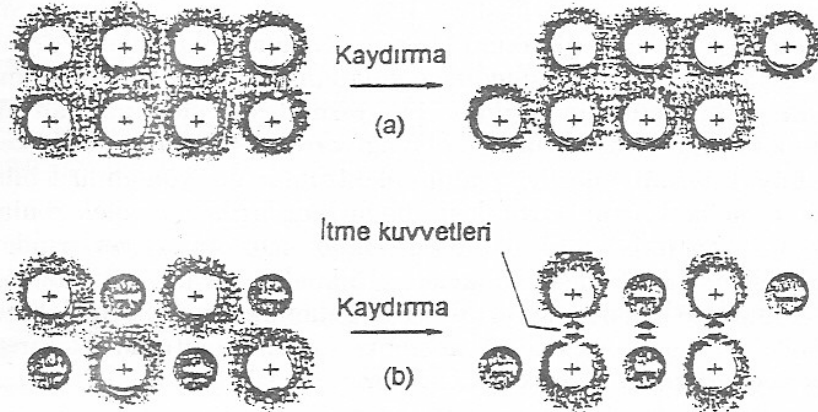
2.3 METAL ÖZELİKLERİNİN METALİK BAĞ KAVRAMIYLA AÇIKLANMASI *[solu]*

Yukarıdan beri söylediklerimizin ışığı altında, metallerin yapısını ve özelliklerini açıklayacak basit bir model tasarlayabiliriz. Bu modelde, kristal örgüsünün düğüm noktalarında bulunan artı yüklü atom içlerinin oluşturduğu bir iskelet, serbestçe hareket edebilen elektronların oluşturduğu bir elektron bulutu (elektron denizi) içine dalmış durumdadır (*elektron denizi modeli*). Atom içlerinin oluşturduğu iskelet hareketsizdir. Metalin hemen bütün kütlesi bu iskelettendir. İskeleti çevreleyen elektron denizindeki elektronlar metalin her yerine hemen hemen aynı sıklıkta dağılmıştır (belirli yerlerde toplanmamıştır). Yani yönelmiş bir bağ yoktur. Bu elektronlar, tıpkı bir gazın molekülleri gibi, sıcaklıkla değişen çeşitli enerjilere sahiptirler ve sürekli olarak rasgele öteleme hareketleri yaparlar. Değerlik elektronları metalin her yanında dolaşabilir; belirli bir atoma bağlı değildir.

Bu model, metallerin özelliklerinin birçoğunu başarıyla açıklamaya yeter. Metalik bağ yönelmiş olmadığı için, belirli bir

yönde büyük bir dirençle karşılaşmadan, kristal örgüsündeki atomları kaydırmak olanağı vardır. Zorlamayla atomlar birbirinin üzerinden kayar, kristalin dış görünüşü değişir ama atomların arasındaki bağlar bozulmaz. Çünkü tek yönlü değil çok yönlü bir bağlanma vardır. Bu nedenle metaller dövülebilir ve kolayca işlenebilir. Oysa, iyonik ve ortaklaşa bağlı kristallerde böyle bir kaydırma yapmak olanağı yoktur. İyonik bağlı kristallerde ufak bir kaydırma sonunda karşı karşıya gelen aynı yüklü iyonların arasındaki itme kuvveti kristali çatlatır (Şekil 2.8). Ortaklaşa bağlı kristallerde ise yönelmiş bağ zorlamayla kopar ve kristal parçalanır.

Bir metalin içine metal atomlarıyla ortaklaşa bağ oluşturabilen bir başka element katılırsa, oluşacak yönelmiş ortaklaşa bağlar yüzünden metalin işlenmesinin zorlaşması beklenir. Gerçekten, arı haldeyken çok yumuşak olan demirin içine az miktarda karbon, fosfor ya da kükürt katılması demiri sert, kırılğan, kolay işlenemez bir duruma getirir. Kuşkusuz bu özellik bazen istenebilir de. Kolay işlenemese de, daha sert ve dayanıklı bir metalin gerekli olduğu yerlerde bu özellikten yararlanır. Örneğin, arı demirin gerilmeye karşı direnci azdır; çabuk kopar. Demirin içine %1 kadar karbon ve daha da az nikel veya manganez katılırsa,



ŞEKİL 2.8 (a) Metalik bir kristaldeki iyonların kaydırılmasıyla iyonların çevresindeki yapı değişmediği için kristalin yapısı bozulmaz. (b) İyonlu bir kristaldeki iyonların kaydırılmasıyla çevre değişir, zıt yüklü iyonlar karşı karşıya gelir ve kristal bozulur.

gerilme direnci on kat daha büyük olan yani on kat daha fazla yük kaldıracak olan çelik elde edilir. Diğer bir örnek olarak pirinci gösterebiliriz. Bakır ile çinkonun alaşımı olan pirincin gerilme direnci bakırınkinin iki, çinkonunkinin dört katıdır. Çelikten yapılan takımların yüzeyinin daha sert ve dayanıklı bir hale gelmesini sağlamak için, parçalar karbon içinde ısıtılarak yüzeydeki karbon yüzdesi artırılır. Böylece yüzeyde sert bir mine oluşturulmuş olur (*sementasyon*).

Metallerin ısıyı çok iyi iletebilmeleri de bu modelle açıklanabilir. Metal kristalinin içinde serbestçe hareket edebilen değerlik elektronları ısı enerjisini kinetik enerji biçiminde soğurur ve hızla hareket ederek bu enerjiyi metalin öbür kısımlarına iletir. Oysa, elektronları serbestçe hareket edemeyen katılarda, ısı enerjisi, yalnızca iyonların veya moleküllerin titreşim hareketleriyle iletilebilir. Bu iletme ise çok daha yavaştır.

Değerlik elektronlarının kristalin içinde her yana doğru serbestçe hareket edebilmeleri elektriğin de metaller tarafından çok iyi iletilmesine olanak sağlar. Metalin uçlarına bir elektriksel gerilim uygulandığı zaman, daha önce rasgele yönelmiş öteleme hareketleri yapmakta olan elektronların bir kısmı elektrik alanı doğrultusunda harekete başlar. Böylece, yönelmiş bir elektron hareketi yani bir elektrik akımı oluşur. Yönelen elektronların oranı, dolayısıyla geçen akımın şiddeti, uygulanan gerilimin büyüklüğüne bağlıdır. Çok küçük bir gerilimle bile termal enerjileri az olan bir kısım elektronları yönlendirmek olanağı vardır. Gerilim artırıldıkça daha büyük termal enerjiye sahip elektronlar da yönlendirilebilir ve akım şiddeti artar. Ortaklaşa bağlı katılarda ise elektronlar kesin ve yönelmiş bağlar oluşturdukları için, onları yerlerinden koparıp bir yana doğru sürükleyebilmek ancak çok büyük enerjilerle, yani çok büyük gerilimler uygulamakla mümkün olabilir. Bu nedenle, böyle maddeler alışılmış koşullar altında elektriği iletmez ve *yalıtkan* olarak adlandırılır.

Metallerin elektrik iletkenliği elektronların kristal içinde düzgün ve kesiksiz olarak hareket edebilmeleriyle mümkün olduğuna göre, metal atomlarıyla ortaklaşa bağ oluşturan yabancı atomların elektronların serbestliğini kısıtlayarak metalin elektrik

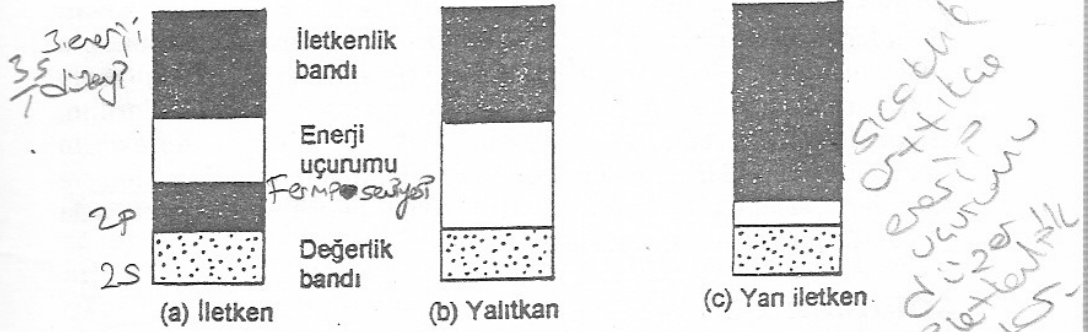
iletkenliğini azaltması beklenir. Gerçekten de öyledir. Örneğin, arı bakırın öz iletkenliğinin $5,9 \times 10^7$ S/m olmasına karşılık, içinde %1'den az mangan bulunan bakırın öz iletkenliği $2,1 \times 10^7$ S/m kadardır. Bu kadarcık bir katkı iletkenliği üçte birine düşürmektedir. Bu durumun, özellikle yüzlerce kilometre uzunluğundaki iletim tellerinde ne kadar önemli olacağı açıktır. Arı bakır kullanılmazsa, iletim tellerinde ısı biçiminde kaybolan enerji üç kat daha fazla olacaktır. Bu durumda, kaybı azaltmak için ya telin kesit alanını üç katına çıkarmak ya da bakırı yüzde yüze yakın arılaştırmak gerekir. Bu nedenle, iletken olarak kullanılacak bakır elektrolizle %99,999 oranında arılaştırılır (elektrolitik bakır).

Metal atomlarındaki değerlik elektronları atoma enerjisi belirli bir bağla bağlanmış olmadıkları için, geniş bir aralıktaki bütün enerjileri soğurabilir veya yayabilirler. Ortaklaşa bağ yapan atomlardaki değerlik elektronlarını uyarmak için ise kesinlikle belirli bir enerjinin uygulanması gerekir. Enerji ışık şeklinde veriliyorsa belirli bir enerji için dalga boyu belli bir ışık kullanılması gerekeceği açıktır. Böyle maddeler ancak belirli renklerdeki ışıkları soğurabilir veya yayabilir. Oysa metaller, hareketli elektronları nedeniyle her türlü ışığın taşıdığı enerjiyi soğurup, sonra da çeşitli dalga boyunda yayarlar. Metallerin çoğunlukla parlak ve beyaz görmelerinin nedeni budur. Bazı metaller soğurdukları ışığın içindeki bazı dalga boylarını yeniden yaymazlar. Örneğin, altın bütün ışınları soğurur, fakat yayarken mavi ışınları yaymaz. Bu nedenle de sarı görünür. Renkli görünen diğer metaller için de benzer bir durum vardır.

Isıtılan veya ışığa tutulan metallerin elektron yayması da elektron denizi modeliyle kolayca açıklanabilir. Elektron denizinde çeşitli enerjilere sahip olarak serbestçe dolaşan elektronların en büyük enerjili olanları, bazen kendiliğinden, bazen de biraz daha enerji sağlanınca (ısıtarak veya ışığa tutarak) metalden kurtulup boşluğa geçer. Verilen enerji arttıkça daha düşük enerjili olan elektronların da metalden kurtulabileceği açıktır. Oysa, bu kadar küçük bir ek enerji, ametal atomlarındaki çok sıkı bağlı elektronları koparmaya yetmez.

Elektron denizi modeli metal özelliklerinin birçoğunu nitel olarak açıklamaya çok uygun basit bir modeldir. Ama bazı konularda pek de uygun değildir. Örneğin, bu modelle, metallerin molar ısı sığalarının (1 mol metali 1 K ısıtmak için gereken enerjinin) niçin ametallerinkinden oldukça yüksek olduğunu açıklamak zordur. Gerçi, serbestçe hareket edebilen elektronlarının metalin ısı sığasına katkıda bulunacağı, yani, metale verilen enerjinin bir kısmının bu serbest elektronların öteleme hareketinin kinetik enerjisini artırmaya harcanacağı düşünülebilir. Ama, bu düşünceyle ve serbest elektron modeline dayanılarak ısı sığası hesaplanırsa, örneğin Ca için elde edilen kuramsal değer denel 26 J/mol değerinin iki katına yakın olmaktadır. Modern bant kuramı bu eksiklikleri gidermek için geliştirilmiştir. Bant kuramına göre, iletkenlik ve ısı sığası gibi fiziksel özellikleri elektron denizindeki bütün elektronlar değil, yalnızca bandın üst sınırına yakın olan elektronlar etkilemektedir.

Metallerin iyi birer elektrik iletkeni olmalarına karşılık ametallerin yalıtkan olmaları, Kesim 2.2'de gördüğümüz bant kuramına dayanarak da açıklanabilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletken olarak sınıflandırılan maddelerin enerji düzeyi diyagramları Şekil 2.9'da verilen diyagramların benzeridir. Bu diyagramların incelenmesi iletkenlik ve yalıtkanlığın mekanizması hakkında açık bir fikir verir. İletken bir madde (örneğin lityum) için çizilen diyagramdan görüldüğü gibi, dolu değerlik yörüngemsilerinden oluşan **değerlik bandı**, yarı dolu veya boş olan değerlik yörüngemsilerinin oluşturduğu **iletkenlik bandı** ile kısmen örtüşmektedir. Böylece, dolu yörüngemsilerdeki elektronlar da hareket yeteneği kazanır ve dolayısıyla iletkenliğe katkıda bulunur (Kesim 2.2: Berilyum örneği). Lityum göz önüne alınırsa, üçüncü enerji düzeyindeki yörüngemsilerin de bütünüyle boş oldukları ve bunların da bir iletkenlik bandı oluşturabilecekleri düşünülebilir. Ama, ikinci enerji düzeyi ile üçüncü düzey arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yani bu iki bant arasında bir **enerji uçurumu** bulunmaktadır (Şekil 2.9a). Dolayısıyla, bu düzeylerin iletkenlik bantları örtüşmez ve ikinci düzeydeki elektronlar üçüncü düzeye geçemez. İletkenlik yalnızca ikinci iletkenlik bandındaki olanaklar ölçüsünde sağlanır.



ŞEKİL 2.9 (a) iletken, (b) yalıtkan ve (c) yarı iletken maddelerin değerlik ve iletkenlik bantlarının durumunu gösteren bant diyagramları.

İletken maddelerde örtüşen bantlar (örneğin 2s ve 2p bantları) yalıtkan maddelerde örtüşmez. Çünkü yalıtkan özellik gösteren elementler (ametaller) periyotlu dizgenin sağındaki elementlerdir. Bu elementlerde enerji düzeyi ya dolmak üzeredir ya da dolmuştur. Dolayısıyla, elektronların değerlik bandı içinde serbestçe hareket edebilme olanağı bulunmadığı gibi, bir üst düzeydeki bant ile bir örtüşme de beklenemeyeceğinden, boş iletkenlik bandına geçme olanakları da yoktur. Böyle maddelerde, değerlik bandı ilk iletkenlik bandından bir enerji uçurumu ile ayrılmış durumdadır (Şekil 2.9b). Bu maddeler ancak elektronlara üstteki iletkenlik bandına atlayacak enerji verilirse (çok yüksek bir gerilim uygulanırsa, çok ısıtılırsa) iletken olabilir.

Yarı iletken denilen maddelerde ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında yine bir enerji uçurumu vardır ama, bu uçurum biraz ısı enerjisi verilerek (termal uyarmayla) geçilebilecek kadar dardır (Şekil 2.9c). Uyarılarak iletkenlik bandına sıçrayan elektronların geride bıraktığı boşluklar, değerlik bandında kalan elektronların elektrik alanı etkisinde hareket edebilmelerine olanak sağlar. İletkenlik bandına geçen elektronlar da iletkenliğe katkıda bulunurlar.

Şimdiye kadar söylediklerimizden kolayca anlaşılabileceği gibi, metallerin elektriksel iletkenlik göstermeleri için bir termal uyarı gerekli değildir. Oysa yarı iletkenler için bu uyarı gereklidir.

Dolayısıyla, yarı iletkenlerin iletkenliği sıcaklık arttıkça artar. Metallerin iletkenliği ise sıcaklıkla azalmaktadır. Bu azalmanın nedenlerinden biri, artan sıcaklık nedeniyle kristalin örgü noktalarında daha büyük genliklerle titreşen atom içlerinin, aralarından geçmeye çalışan elektronların hareketini engellemesidir. İkinci neden ise, rasgele hareket etmekte olan ve enerjileri sıcaklıkla artan elektronların belirli bir doğrultuda yönlendirilmelerinin zorlaşmasıdır.

SORULAR 2-3

- 1 Elektron denizi modelini açıklayınız.
- 2 Metallerin işlenebilir oluşunu elektron denizi modeliyle nasıl açıklarsınız?
- 3 Metallerin ısıyı ve elektriği çok iyi iletmelemlerini elektron denizi modeliyle nasıl açıklarsınız?
- 4 Metallerin parlak ve beyaz oluşlarının sebebi nedir?
- 5 Isıtılan metaller niçin elektron yayar?
- 6 Elektron denizi modeli metallerin ısı sığalarını açıklayabilir mi? Bu özellik bant modeliyle nasıl açıklanabilir?
- 7 Metallerin iletken ametallerin yalıtkan olmaları bant kuramıyla nasıl açıklanır?

2.4 İLETKENLİKLE İLGİLİ EK BİLGİLER

Metallerin elektriği nasıl iletmediğini ayrıntılarıyla gördük. Bu iletme biçimine özel olarak metalik iletkenlik veya daha genel bir deyişle elektronik iletkenlik deniyor. Bu genel terimi kullanmak daha iyidir. Çünkü, metal olmadığı halde bir dereceye kadar elektronik iletkenlik gösteren bazı maddeler de vardır (Ag_2S , Cu_2O , ZnO , CuCl , vb).

Elektronik iletme sırasında elektrik, pompa görevi yapan bir üretcin elektronları bir yöne doğru itmesi ve öbür yönden çekmesiyle iletir. Metal kütlesine giren ve metalden çıkan elektronlar eşit sayıda olduğu için maddenin elektriksel nötrallığı bozulmaz. Kristalin örgü noktalarındaki artı atom içleri öteleme hareketi yapamadıkları göre metallerde artı yük akımı yoktur. Kısaca, metal fazında elektriğin tek yönde ve yalnızca elektronlarla iletildiği söylenebilir. (Ara yüzlerin ikinci yanını oluşturan iyonlar içeren fazda durumun farklı olduğunu Kesim 3.3'te göreceğiz.) Böyle

olduğu için, elektronik iletkenlerde iletme sırasında madde taşınmaz, kimyasal bir olay görülmez. Elektronik iletkenlik sıcaklığın artmasıyla azalır (Kesim 2.3).

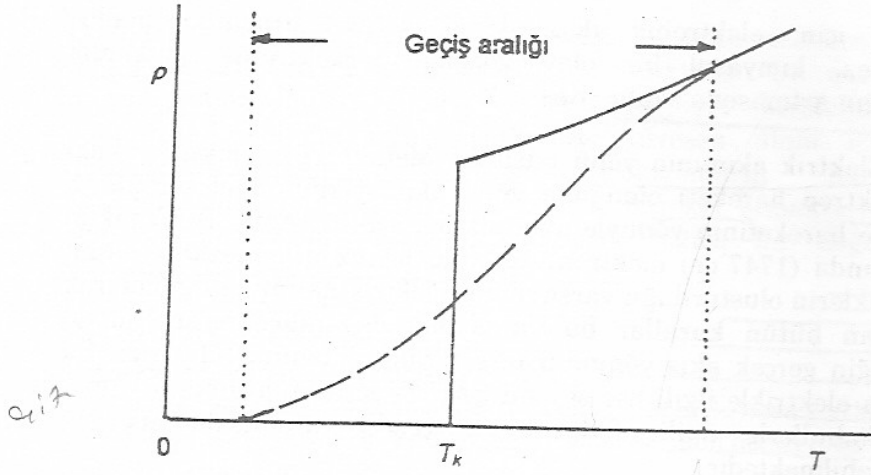
Elektrik akımının yönü nasıldır? Metallerdeki elektrik akımı bir elektron hareketi olduğuna göre, akım yönünün elektronların öteleme hareketinin yönüyle aynı olacağı açıktır. Ama, B. Franklin zamanında (1747'de) elektronların rolü henüz bilinmezken, akımı artı yüklerin oluşturduğu varsayılmış, elektrik akımıyla ilgili olarak çıkarılan bütün kurallar bu varsayıma dayandırılmıştır. Şimdi, elektriğin gerçek akış yönünün ters tarafa olduğunu biliyoruz. Bu kitapta elektrikle ilgili her şey bu gerçeğe göre anlatılmıştır. Ama, eski kabullerle ilgili ifadelere de çeşitli kitaplarda sık sık raslanabilmektedir.

SORULAR 2-4

- 1 Elektronik iletkenlik nasıl bir şeydir?
- 2 Elektrik akımı nedir? Yönü nasıldır?

2.5 ÜSTÜN İLETKENLER

Bir elektronik iletkeni geçen elektrik akımının şiddetini (iletkeni birim zamanda geçen elektrik yükü sayısını) artırmak istiyorsak, ya sıcaklığı düşürmeli ya da metale uygulanan elektriksel gerilimi artırmalıyız. Sıcaklığın düşürülmesi elektronik iletkenliği artırır. Ama bunun dışında, kimi metaller veya diğer elektronik iletkenler, özellikle mutlak sıfır noktasına yakın sıcaklıklarda üstün iletkenlik denilen bir iletkenlik de gösterebilmektedir. Bu maddeler soğutulursa, her örnek için kendine özgü olan ve kritik geçiş sıcaklığı T_k olarak adlandırılan bir sıcaklıkta elektrik direncinin yok olduğu görülür. (Normal iletkenlikten üstün iletkenliğe geçiş sıcaklığı her madde için özgün olmakla birlikte basınçtan, elektrik akımından ve magnetik alandan etkilenerek bir miktar değişmektedir.) Çok az metallerle çalışılıyor ve özellikle bir tek kristal kullanılıyorsa, bu direnç kaybolması çok dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Örneğin, %99,9999 oranında arılaştırılmış tek bir galyum kristalinde, normal iletkenlikten üstün iletkenliğe geçiş 2×10^{-5} K kadar bir sıcaklık

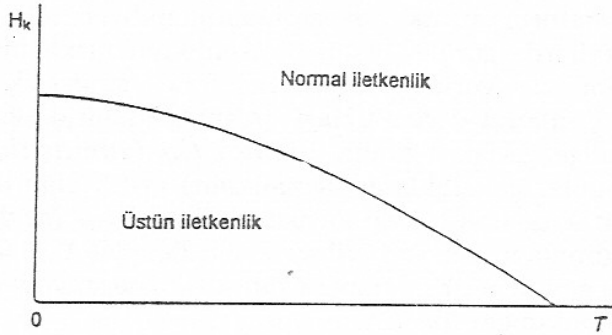


ŞEKİL 2.10 Bir metalin öz direncinin sıcaklıkla değişimi.

aralığında birdenbire gerçekleşir (Şekil 2.10, kesiksiz eğri). Arı olmayan ve gerginlik dağılımı düzgün olmayan örneklerde ise üstün iletkenliğe geçiş aralığı birkaç dereceyi bulur (Şekil 2.10, kesikli eğri).

Kritik geçiş sıcaklığının üstündeki metallerde görülebilen en düşük öz direnç 10^{-15} ohm m kadar ancak olabildiği halde, üstün iletkenlerde 4×10^{-25} ohm m'den de küçük olabilmektedir. Bu direnç pratikçe sıfır kabul edilebilir. Bir üstün iletkenin öz direnci oda sıcaklığındaki bakırın öz direncinden 10^{17} defa küçüktür. İletkenden bir doğru akım geçiyorsa direnç hemen bütünüyle kaybolur. Geçen akımda bir güç kaybı ve enerjinin ısıya dönüşmesi olayı görülmez. Geçen akım alternatif bir akım ise, akımın frekansına, iletkenin şekline, boyutlarına, yüzey özelliklerine ve magnetik alanın şiddetine bağlı olarak küçük miktarlarda güç kayıpları ortaya çıkar.

Üstün iletkenlerin direnci bu kadar küçük olduğu için, içlerinden çok şiddetli akımlar geçebilir ve bu geçiş sırasında ısı açığa çıkmaz. Bazı üstün iletkenlerden 10^{10} A/m² şiddetinde akımlar geçirilebilmektedir. Gene de, bir üstün iletkenden geçen akımın şiddetini sonsuza kadar artırmak mümkün değildir. Çünkü, iletkenin geçen akım bir magnetik alan meydana getirmekte, bu alanın şiddeti **kritik alan H_k** denilen belirli bir değere erişince



ŞEKİL 2.11 Bir üstün iletkenin kritik alan değeri kritik geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda sıcaklık düştükçe artmakta, ama mutlak sıfır sıcaklığı için sonsuz olmamaktadır.

üstün iletkenlik hali sona ermektedir. Dolayısıyla, üstün iletkenin geçirebileceği en yüksek değerdeki akımın şiddeti (buna **kritik akım şiddeti I_k** deniyor) kritik alan değeriyle sınırlanmış olmaktadır. Kritik alanın değeri, belirli bir madde için bile sabit değildir. Sıcaklığa bağlı olarak değişir ve sıcaklık düştükçe kritik alanın değeri büyür (Şekil 2.11). Yani, sıcaklık ne kadar düşükse, üstün iletken o kadar büyük şiddette akım geçirilebilir. Ama, sıcaklık (0 K) düşürülebilse bile kritik alan sonsuz olmamakta, belirli bir değerde kalmaktadır. Dolayısıyla, sıcaklık ne kadar düşük olursa olsun, bir üstün iletken sonsuz şiddette bir akım geçirilemez.

Üstün iletkenlerde kritik alan değeriyle ilgili olan ve **Meissner etkisi** denilen bir özellik görülmektedir. Kritik sıcaklığın altına kadar soğutularak üstün iletken haline gelen maddeler, dışarıdan uygulanan ve kendi kritik alanlarından küçük olan magnetik alanları dışlar. Bu nedenle, üstün iletkenin kritik alanından daha küçük bir magnetik alan doğurabilen bir mıknatıs üstün iletken tarafından itilir ve itme kuvvetinin mıknatısın ağırlığını dengelediği noktada mıknatıs iletkenin üstünde boşlukta asılı durabilir. Bir iletkenin üstün iletken olup olmadığını anlamanın en basit yolu, iletkenin Meissner etkisi gösterip göstermediğini araştırmaktır.

Periyotlu dizgedeki elementlerden yirmi yedisi ve ayrıca iki bin kadar alaşım üstün iletkenlik özeliği göstermektedir. Ama

uygulamada bunların ancak birkaçı kullanılabilir. Alaşımların bazısında, metallerde görülen üstün iletkenlikten farklı bir üstün iletkenlik biçimi de görülmektedir. Bu fark, magnetik alanın büyüyerek kritik alan değerini alması sırasında üstün iletkenlikten normal iletkenliğe geçişle ilgilidir. **Birinci tip (yumuşak)** üstün iletkenlerde (bunlar genellikle arı metallerdir) kritik alan değerine erişilince üstün iletkenlik birden kaybolur. **İkinci tip (sert)** üstün iletkenlerde (bunlar Nb-Sn, Nb-Zr, Nb-Ti, Ni-Al, vb gibi alaşımlardır) ise magnetik alanın büyümesiyle normal iletkenliğe geçiş dört basamakta gerçekleşir.

Üstün iletkenler pek çok küçük düzende kullanılıyor. İletkenin soğutulması ve o sıcaklıkta tutulması zorunluluğunun, doğurduğu güçlükler büyük çaplı uygulamaları sınırlamaktadır. Soğutma derdinden kurtulmak için daha yüksek sıcaklıklarda üstün iletkenlik gösterecek maddeler bulmaya çalışılmakta, başarılı da olunmaktadır. Aştığımız normal sıcaklıklarda üstün iletkenlik gösteren maddeler bulunduğu zaman uygulama son derece genişleyecek ve yaşamımız değişecektir. Şimdi bile, sınırlı bir ortamda çok şiddetli magnetik alanların kullanılmasını gerektiren durumlarda (kabarcık odalarında, tanecik hızlandırıcılarında, laboratuvarlarda, vb) üstün iletkenlerden başarıyla yararlanılmaktadır. Elektrik dağıtım şebekelerinde, elektrik motorlarında, elektrik jeneratörlerinde, elektrik enerjisi depolama sistemlerinde, trenlerde, otomobillerde, vb kullanılması için çalışmalar sürdürülmektedir. Bunların dışında, yüksek sıcaklıklarda üstün iletkenlik gösterebilen maddelerin (her gün daha da yüksek sıcaklıkta üstün iletkenlik gösteren seramiklerin yapıldığı haberleri gelmektedir), transistörlerin ve lazerin sağladığı olanaklara eşdeğer olanakları ortaya çıkarması da bekleniyor

SORULAR 2-5

- 1 Üstün iletken ne demektir? Üstün iletkenlik ne zaman ortaya çıkar?
- 2 Kritik geçiş sıcaklığı nedir ve ne kadar bir sıcaklık aralığında gerçekleşir?
- 3 Kritik alan ve kritik akım şiddeti ne demektir? Ayrıntılarıyla açıklayınız.
- 4 Meissner etkisi nedir? Sonuçları nelerdir?
- 5 Üstün iletkenlik gösteren maddeler hangileridir? Bunlar kaç tipe ayrılır? Özellikleri nedir?

- 6 Üstün iletkenlerin kullanılabilecekleri yerler hakkında neler söyleyebilirsiniz?

2.6 OHM YASASI VE ELEKTRİKSEL DİRENÇ

Normal elektronik iletkenlerde, sıcaklık belli bir değerde tutuluyorsa, iletkene uygulanan gerilim arttıkça iletkenin birim zamanda geçen elektron sayısı da artar. Yani, gerilim U ile akım şiddeti I doğru orantılıdır. Gerilim arttıkça akım şiddeti aynı oranda arttığına göre, aynı bir iletken için, sabit sıcaklıkta, U/I oranı her zaman sabit olur:

$$U/I = \text{sabit} = R. \quad (2.1)$$

Bu durum, belirli bir iletkene uygulanan gerilimin, bu gerilim nedeniyle iletkenin geçecek akımın şiddetine oranı, sıcaklık değişmiyorsa daima sabittir şeklinde bir genelleştirmeye anlatılabilir. Bu genelleştirmeye **Ohm yasası** deniyor. Ohm yasası elektronik iletkenlerin yanı sıra elektrolitik iletkenler içeren sistemlere de uygulanabilir. (2.1) bağıntısındaki orantı sabiti R , belirli bir iletkenin elektriğin geçişine karşı gösterdiği zorluğun bir ölçüsüdür. R büyüdükçe, U/I oranı sabit kaldığına göre, aynı bir gerilim altında geçen akım azalacak demektir. Bu nedenle, R 'ye **elektriksel direnç** deniyor.

SORULAR 2-6

- 1 Ohm yasası nedir? Matematiksel olarak nasıl anlatılır? Hangi iletkenlere uygulanabilir?
- 2 Ohm yasasının matematiksel ifadesindeki orantı sabiti nasıl adlandırılır? Neden?

2.7 ELEKTRİKSEL BİRİMLER

(2.1) bağıntısındaki nicelikler hangi birimlerle ölçülmelidir? Şimdi biraz bunun üzerinde duralım. SI birim sisteminin akım şiddeti birimi ampere (A) dir. 1 ampere, boşlukta 1 m aralı olarak koşut biçimde yerleştirilmiş, kesit alanları yok sayılabilecek kadar küçük olan uzunluğu sonsuz iki doğrusal iletkenlerden geçirildiği zaman, iletkenler arasında metre başına (2×10^{-7}) newton'luk bir kuvvet

meydana getirebilen sabit elektrik akım şiddeti olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımın yanı sıra, 1 ampere'in 1 saniye'de 1 coulomb'luk elektrik yükü geçiren akım şiddeti olduğunu da söyleyebiliriz.

İkinci tanımdan anlaşılacağı gibi, elektrik yükü miktarı, coulomb (C) denilen bir birimle ölçülmektedir. **1 coulomb, 1 ampere şiddetindeki bir elektrik akımının 1 saniyede geçirdiği elektrik yükü miktarıdır.** Bu kadar yük, $6,2414 \times 10^{18}$ tane birim yüke karşılıktır.

Acaba neden yuvarlak olarak, örneğin 10^{20} yük birimlik bir pakete coulomb denmemiştir de $6,2414 \times 10^{18}$ yük birimine denmiştir? Bunun nedeni, iş, güç, enerji, akım şiddeti, elektriksel gerilim birimlerinin arasında uygunluk sağlanmak istenmesidir. **Elektriksel iş, devreden geçen elektrik yükü miktarıyla, devreye uygulanan elektriksel gerilimin çarpımına eşittir: $W = Q \times U$.** Elektriksel gerilim volt birimiyle ölçülür. **1 volt, 1 yük birimine $1,6022 \times 10^{-19}$ joule'luk enerji verebilen elektriksel gerilim olarak tanımlanmıştır.** 1 volt'luk gerilim altında 1 yük birimi bu kadar enerji kazanıyorsa (veya bu kadar iş yapıyorsa), kaç yük birimi alalım ki kazanılan enerji (veya yapılan iş) tam 1 joule olsun? Bu hesap yapılırsa $6,2414 \times 10^{18}$ değeri elde edilir.

Şimdi de, volt'un tanımında neden $1,6022 \times 10^{-19}$ gibi çok küçük ve bölüntülü bir sayı kullanıldığını sorabilirsiniz. Örneğin, 1 yük birimine tam 1 joule'luk enerji verebilen gerilime 1 volt denmesi daha basit olmaz mıydı? Kuşkusuz öyle de yapılabilirdi. Ama, 1 yük birimine 1 joule enerji verebilen gerilim son derece büyük ve uygulamada belki de hiç karşılaşmayacağımız bir gerilimdir. Böyle bir birimi gündelik çalışmalarda kullanmak hiç de uygun olmaz. Bu, örneğin, Güneş ile Dünya arasındaki uzaklığı uzunluk birimi olarak kabul edip sonra bu birimle atomların çaplarını ölçmeye kalkmamıza benzer. Kabul edilecek birimin, olabildiğince, ölçülecek niceliklere yakın büyüklükte olması istenir. Fakat neden $1,6022 \times 10^{-19}$ da, 10^{-20} gibi yuvarlak bir sayı değil? Çünkü, zamanında gerilimden önce akım şiddeti birimi tanımlanmış ve gerilim biriminin buna uydurulması gerekmiştir. Buna karşılık, $1,6022 \times 10^{-19}$ J değerinin rasgele bir sayı olduğu da söylenemez.

Günlük yaşamımızda elektrik üretici olarak kullandığımız piller bir elektrona 1×10^{-19} J ile 2×10^{-19} J arasında bir enerji verebilmektedir. Ayrıca, atomlardan bir elektron koparmak veya bir elektronu bir atomdan öbürüne götürmek için gereken enerji de bu mertebededir. Demek ki, volt, her zaman kullanılmaya uygun büyüklükte bir gerilim birimidir.

→ Ampere birimini, saniyede 1 C elektrik yükü geçiren akım şiddeti olarak tanımlamıştık. Bu kadar yük birimini (elektronu) tek tek sayamayacağımıza göre, onların geçtiğini ancak oluşturdıkları etkileri ölçerek saptayabiliriz. Bu etkiler çeşit çeşit olabilir. Ampere'in SI sistemindeki tanımı da bu etkilerden birine dayandırılmıştır. Ama, özellikle elektrokimyada daha kolay ölçülebilecek bir etki, elektronların bir çözeltideki artı iyonları indirgeme etkisidir. İndirgeme sırasında, örneğin her bir Ag^+ iyonu için bir elektron (Cu^{+2} iyonu için iki elektron, vb) harcanacağına göre, elementel hale geçen, yani çözeltiden ayrılarak biriken gümüş atomlarının sayısını bulursak, devreden geçen toplam elektron sayısını ve dolayısıyla kaç coulomb'luk elektrik yükü geçtiğini saptamış oluruz.

Devreden geçen elektrik yükü miktarı 1 C ise, toplam $6,2414 \times 10^{18}$ yük birimi geçmiş olacak ve bu kadar yük birimi $6,2414 \times 10^{18}$ gümüş atomunu elementel hale geçirebilecektir. Bu kadar gümüş atomunun kütlesi ne kadardır? Önceki bilgilerimizden Avogadro sayısı ($6,0222 \times 10^{23}$) kadar gümüş atomunun toplu kütlesinin 1 mol (107,868 g) olduğunu biliyoruz. Öyleyse, basit bir orantıyla, $6,2414 \times 10^{18}$ gümüş atomunun 1,1179 mg geleceğini hesaplayabiliriz. Bu nedenle, akım şiddeti birimi ampere, 1 saniye'de 1,1179 mg gümüş açığa çıkarabilen akım şiddeti olarak da tanımlanmaktadır.

→ 1,1179 mg gümüşün kimya bakımından özel bir anlamı yoktur. Fakat, 107,868 g (1 mol) gümüş kimya hesapları bakımından çok daha önemlidir. 107,868 değeri, gümüşün bağıl atom kütlesidir. Gümüşün değeri 1 olduğu için, bu değer aynı zamanda gümüşün eşdeğer kütlesidir. 1 eşdeğer kütle gümüş biriktirebilen elektrik yükü miktarı, örneğin, 1 eşdeğer kütle bakır, 1 eşdeğer kütle alüminyum, 1 eşdeğer kütle oksijen de

biriktirebilecektir. Bu nedenle, nasıl 1,1179 mg gümüş biriktiren elektrik yükü paketini coulomb olarak adlandırırıyorsa, 1 eşdeğer kütle gümüş biriktiren elektrik yükü paketini de *faraday F* olarak adlandırıyoruz. Faraday, coulomb'dan ~96500 (96487) defa büyük olan bir birim elektrik yükü paketidir. Demek ki 1 faraday'lık elektrik yükü herhangi bir elementin 1 eşdeğer kütlelerini açığa çıkarabilecektir.

Bütün bunları basit bağıntılar halinde özetleyelim:

1 volt (V)	= 1,6022×10 ⁻¹⁹ joule/yük birimi (J/C)
1 ampere (A)	= 1 coulomb/saniye (C/s)
1 coulomb (C)	= 6,2414×10 ¹⁸ yük birimi (e) = 1,1179 mg Ag biriktiren yük birimi (e) paketi.
1 faraday (F)	= 96487 coulomb(C) = 107,868 g Ag biriktiren yük birimi (e) paketi.

Gerilim ve akım şiddeti birimlerini böylece saptadıktan sonra şimdi direnç birimini görelim. Gerilimi volt, akım şiddetini ampere ile ölçersek, (2.1) bağıntısına göre *R*'nin boyutu, temel birimler cinsinden,

$$R = V/A = J/C.A = J/As.A = N m/A^2 s = kg m^2/A^2 s^3$$

olur. Bu boyuta sahip birime özel olarak *ohm* (Ω) adı verilmiştir. *Uçlarına 1 volt'lık bir gerilim uygulandığı zaman içinden 1 ampere şiddetinde akım geçiren iletkenin direnci 1 ohm'dur.*

Sıcaklık değişmiyorsa, bir iletkenin direnci boyuna ve kesit alanına bağlı olarak değişir. Kesit alanı ne kadar büyükse direnç o kadar küçüktür. Tersine, boy uzadıkça direnç büyür. Yani, direnç, iletkenin boyuyla doğru kesit alanıyla ters orantılıdır: $R \sim l/a$. Bu

bağıntıyı eşitlik şeklinde yazabilmek için bir orantı sabit koymak gerekir:

$$R = \rho \frac{\ell}{a} \quad (2.2)$$

Bu bağıntıdaki orantı sabitinin fiziksel anlamı nedir? İletkenin boyunun 1 m, kesit alanının 1 m² olduğu varsayılırsa $R = \rho$ olur. Demek ki ρ da bir dirençtir; ama boyu 1 m, kesit alanı 1 m² olan özel boyutlu bir iletkenin direncidir. Bu dirence öz direnç ρ deniyor. Öz direncin SI birim sistemine göre birimi,

$$\rho = Ra/\ell = \Omega \text{ m}^2/\text{m} = \Omega \text{ m}$$

olur. (Cgs birimleri kullanılırsa öz direncin boyutu $\Omega \text{ cm}$ olur. Bu sisteme göre verilmiş öz direnç değerlerini SI birimine çevirmek için 10⁻² ile çarpmak gerekir.)

Farklı maddelerin elektrik akımının geçişine gösterdiği zorluğu anlatmak ve karşılaştırma yapmak bakımından öz direnç kavramı çok uygundur. Dizelge 2.1'de çeşitli maddelerin öz dirençleri verilmiştir. Dizelgeden görüldüğü gibi, elektrik akımına en az direnç gösteren madde gümüştür. Bazı amaçlarla iletken olarak kullanılan grafitin elektriksel direnci gümüşünün bin katı kadardır. Germanyumun direnci ise grafitinkinin otuzüçbin katı kadar büyüktür. Germanyum bir yarı iletkenidir. Dizelgede germanyumdan sonra gelen maddelerin direnci o kadar büyüktür ki, bunlar elektrik akımını geçirmez ve yalıtkan olarak kullanılırlar.

DİZELGE 2.1 Çeşitli maddelerin 20°C'deki öz dirençleri. ($\Omega \text{ m}$)

Gümüş	$1,6 \times 10^{-8}$	Platin	$1,0 \times 10^{-7}$	Cam	3×10^8
Bakır	$1,7 \times 10^{-8}$	Kalay	$1,2 \times 10^{-7}$	Porselen	2×10^{10}
Altın	$2,4 \times 10^{-8}$	Kurşun	$2,2 \times 10^{-7}$	Trafo yağı	5×10^{10}
Alüminyum	$2,7 \times 10^{-8}$	Alman gümüşü	$3,3 \times 10^{-7}$	Elmas	6×10^{12}
Mağnezium	$4,5 \times 10^{-8}$	Monel metali	$4,2 \times 10^{-7}$	Kauçuk	1×10^{13}
İridyum	$5,3 \times 10^{-8}$	Manganin	$4,4 \times 10^{-7}$	Petrol	2×10^{14}
Tungsten	$5,6 \times 10^{-8}$	Konstantan	$4,9 \times 10^{-7}$	Kükürt	2×10^{15}
Çinko	$5,9 \times 10^{-8}$	Cıva	$9,6 \times 10^{-7}$	Parafin	1×10^{17}
Demir	$9,7 \times 10^{-8}$	Grafit	$1,4 \times 10^{-6}$		
		Germanyum	$4,6 \times 10^{-1}$		

Bir maddenin elektrik iletkenliğinin direnciyle ters orantılı olacağı açıktır. Direnci büyük olan bir madde akımı daha az iletir. Bu nedenle *direncin tersini iletkenlik (C)* olarak tanımlıyoruz:

$$C = 1/R. \quad (2.3)$$

(2.3) bağıntısına göre iletkenliğin boyutu,

$$C = 1/\Omega = 1/\text{kg m}^2/\text{A}^2 \text{s}^3 = \text{A}^2 \text{s}^3/\text{kg m}^2$$

olacaktır. Bu birimin özel adı *siemens (S)*'dir.

Direncin tersine iletkenlik deyince, öz direncin tersine de *öz iletkenlik (κ)* diyebiliriz:

$$\kappa = 1/\rho = 1/Ra/\ell = \ell/Ra. \quad (2.4)$$

Buna göre, öz iletkenliğin birimi,

$$\kappa = \text{m}/\Omega \text{ m}^2 = \text{S}/\text{m}$$

olur.

Bu kesimde elektronik iletkenler için verilen direnç ve iletkenlik tanımları, elektrolitik iletkenler için de aynen kullanılabilir. Ama, iyonlu çözeltiler için diğer bazı tanımların daha yapılması gereklidir. Bunları Kesim 3.4 ve 3.5'te göreceğiz.

SORULAR-SORUNLAR 2-7

- 1 Akım şiddeti birimi nedir? Nasıl tanımlanır?
- 2 Gerilim birimi nedir? Nasıl tanımlanır?
- 3 Coulomb ve faraday ne birimidirler? Nasıl tanımlanırlar?
- 4 Direnç ve öz direnç ne demektir? Bunlar hangi birimlerle ölçülür?
- 5 İletkenlik ve öz iletkenlik nasıl tanımlanır? Hangi birimlerle ölçülür?
- 6 Boyu 30 cm, kesiti $0,0250 \text{ cm}^2$ olan bir tungsten telin,
 - (a) direncini,
 - (b) iletkenliğini,
 - (c) öz iletkenliğini bulunuz.

2-7
9

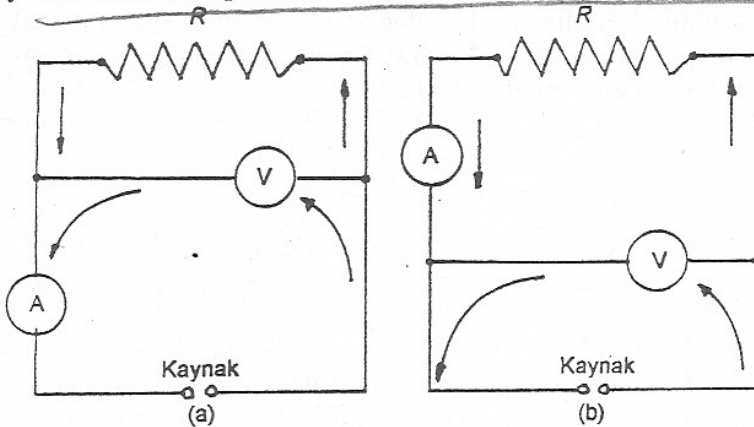
- 7) 220 volt' luk bir elektriksel gerilime bağlandığı zaman içinden 3,00 amper'e'lik akım geçmesi istenen 5,00 m boyundaki bir konstantan telin çapı kaç milimetre olmalıdır?
- 8) Bir elektrik sobasında 0,30 mm çapında konstantan tel kullanılacaktır. Telden geçecek akımın 220 V gerilim altında 5,00 A' den fazla olmaması isteniyor. Kaç metre tel kullanılmalıdır?

SORUNLARIN YANITLARI

- 6) (a) $6,72 \times 10^{-3} \Omega$; (b) 149 S; (c) $1,79 \times 10^7 \text{ S/m}$.
 7) 0,206 mm.
 8) 3,11.

2.8 BİR İLETKENİN DİRENCİ NASIL BELİRLENİR?

Direncin tanımına göre, iletkenin uçlarına uygulanan gerilimi ve bu gerilim altında geçen akımın şiddetini bir voltmetre ve bir ampermetre ile ölçerek (2.1) bağıntısından iletkenin direncini hesaplayabilmemiz gerekir. Ama bu yöntemde iletkenin uçlarına uygulanan gerilimi tam olarak ölçmek isterseniz iletkenin geçen akımın şiddetini doğru ölçemezsiniz (Şekil 2.12a). Böyle bir deney sonunda hesaplanan direnç değeri gerçek değerden küçük

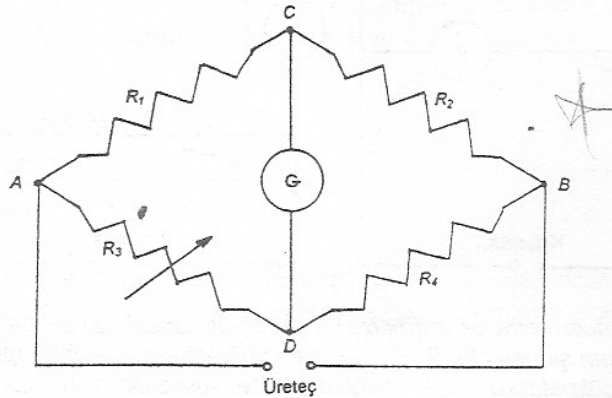


ŞEKİL 2.12 Ampermetre ve voltmetre ile direnç ölçülmesi. (a) Bu bağlantıda akım şiddeti olarak dirençten ve voltmetreden geçen toplam akım ölçülmektedir. (b) Bu bağlantıda ise, yalnız direncin uçlarındaki değil, (direnç+ampermetre)'nin uçlarındaki toplam gerilim değeri ölçülmüş olur.

olur (niçin?). Akım şiddetini tam olarak ölçmek isterseniz bu sefer de gerilimi doğru ölçemezsiniz (Şekil 2.12b). Böyle bir deney sonunda hesaplayacağınız direnç değeri gerçek değerden büyük olur (niçin?).

Belirleyeceğimiz direnç voltmetrenin iç direncine (genellikle voltmetrelerin iç direnci çok büyüktür) göre çok küçükse bağlantıyı Şekil 2.12a'daki gibi yaparak oldukça iyi bir sonuç elde edebiliriz. (Böyle bir durumda Şekil 2.12b'deki gibi bir bağlantı çok yanlış sonuç verebilir.) Tersine, belirleyeceğimiz direnç ampermetrenin iç direncine (genellikle ampermetrelerin iç dirençleri çok küçüktür) göre oldukça büyükse bağlantıyı Şekil 2.12b'deki gibi yapmak gerekir. (Bu durumda Şekil 2.12a'daki gibi bir bağlantı çok yanlış sonuç verebilir.) Kuşkusuz, bu özelliklere dikkat ederek ve gerekiyorsa iki ayrı bağlantıyla bulunan değerlerin ortalamasını alarak, direnç belirlemekte bu basit yöntemden yararlanılabilir. Ama eğer incelikli bir sonuç elde etmek istiyorsak başka bir yöntem kullanmalıyız.

Voltmetre-ampermetre yönteminin sakıncalarını ortadan kaldırmak için Wheatstone köprüsü denilen bir düzenden yararlanılır. Bu düzenek, bazı önlemler alarak, iyonlu çözeltilerin direncini belirlemekte de kullanılmaktadır. Şekil 2.13'teki gibi bağlanmış olan dört direnç, bir doğru akım veya alternatif akım üreteci ve bir galvanometre (alternatif akım için telefon kulaklığı da olabilir) bu düzeneğin temel parçalarıdır.



ŞEKİL 2.13 Wheatstone köprüsü.

Köprüdeki birinci ve ikinci dirençler değerleri bilinen dirençlerdir. Üçüncü direnç ayarlanabilen ve ayarlandığı zamanki değeri okunabilen bir dirençtir. Dördüncü direnç ise değerini bulmak istediğimiz dirençtir. Deney sırasında üçüncü direnç galvanometreden bir akım geçmeyinceye (veya kulaklıktan bir ses duyulmayıncaya) kadar ayarlanır. O zaman, AC ve AD devre parçaları üzerindeki gerilim düşüşü aynı oluyor demektir: $V_{AC} = V_{AD}$. (Böylece C ve D noktaları arasında bir potansiyel farkı olmaz ve galvanometreden akım geçmez.)

Gerilim düşüşü, devrenin direnciyle devreden geçen akımın şiddetinin çarpımına eşit olduğuna göre, $V_{AC} = V_{AD}$ eşitliğinin yerine,

$$R_1 I_{ACB} = R_3 I_{ADB} \quad (2.5)$$

bağıntısını yazabiliriz. Aynı şekilde, CB ve DB devre parçaları üzerindeki gerilim düşüşleri de aynı olacak ve,

$$R_2 I_{ACB} = R_4 I_{ADB} \quad (2.6)$$

bağıntısı yazılabilecektir. (2.5) bağıntısını (2.6) bağıntısına bölersek, devredeki dirençlerin oranını veren,

$$R_1/R_2 = R_3/R_4 \quad (2.7)$$

denklemini elde ederiz. Birinci ve ikinci dirençleri bildiğimize, üçüncüyü de ayarlayıp okuyabildiğimize göre bilmediğimiz dördüncü direnci bu denklemden hesaplayabiliriz.

Denklemden kolayca görüleceği gibi, birinci ve ikinci dirençleri tek tek bilmenin gereği yoktur. İkisinin oranını bilmek yeter. Bundan başka, birinci ve ikinci dirençlerin yerlerini değiştirerek yeni bir devre şeması hazırlar, deneyi bir kere daha yineler ve bu ikinci deneydeki R_3 değerini de belirlersek, birinci ve ikinci dirençlerin oranını bile bilmeye gerek kalmadan R_4 'ü gene hesaplayabiliriz. İki deney için yazılan bağıntıları çarparak elde edilen bağıntı buna olanak sağlar:

$$R_4 = \sqrt{(R_3)_1 (R_3)_2} \quad (2.8)$$

Uygulamada dirençlerin yerlerini değiştirmek bir zorluk çıkarmaz. Çift yönlü bir anahtar kullanarak gerekli bağlantılar yapılırsa yalnızca anahtarı çevirmekle iki direncin yerleri değiştirilebilir ve gerekli ölçmeler yapılabilir.

SORULAR-SORUNLAR 2.8

- 1 Ampermetre-voltmetre yöntemiyle direnç nasıl belirlenir? Bu yöntemin sakıncaları nedir?
- 2 Wheatstone köprüsüyle direnç nasıl belirlenir?
- 3 Bir Wheatstone köprüsünde $R_1 = 10 \Omega$, $R_2 = 8 \Omega$ iken, akım geçmemesi için R_3 direncini 12Ω değerine ayarlamak gerekiyor. R_4 direnci kaç ohm'dur?
- 4 R_1 ve R_2 'nin yerlerini değiştirerek yapılan bir direnç belirleme deneyinde R_3 için birinci ve ikinci ölçmelerde 286Ω ve 326Ω değerleri elde ediliyor. R_4 'ün değeri ne kadardır?
- 5 Wheatstone köprüsüyle yapılan bir deneyde ayarlı direnç $12,0 \Omega$ olarak okunmuştur. Sabit dirençlerin boyu $30,0 \text{ cm}$ ve $25,0 \text{ cm}$, çapları ise $0,10 \text{ mm}$ ve $0,12 \text{ mm}$ 'dir. Tellerin ikisi de aynı tür maddeden yapılmıştır; yani öz dirençleri aynıdır. R_4 'ün değerinin kaç ohm olduğunu bulunuz.

SORUNLARIN YANITLARI

3 $9,6 \Omega$.

5 $6,9 \Omega$.

4 305Ω .

$$R_1 = \frac{\rho \left(\frac{0,1}{1000} \right)^2}{0,3}$$

$$R_2 = \frac{\rho \left(\frac{0,12}{1000} \right)^2}{0,25}$$

$$\frac{144}{10000000000} = 25$$

$$\frac{1 \cdot 1 \cdot 1}{10000000000} = 3$$

$$\frac{2501}{3144} = \frac{12}{R_4}$$

$$\frac{0,3}{\left(\frac{0,1}{1000} \right)^2} = \frac{0,25}{\left(\frac{0,12}{1000} \right)^2}$$

$$\frac{0,3}{\left(\frac{1}{10000} \right)^2} = \frac{\left(\frac{12}{10000} \right)^2}{0,25}$$

Elektrolitik İletkenlik

Metallerin iletkenliği serbestçe hareket edebilen elektronlarca sağlanır. Böyle iletkenlerde yalnızca elektronlar hareket ettiği için akım tek yönde oluşur. Elektronların hareketi madde taşınmasını gerektirmez. Ayrıca, elektronik iletkenlik sıcaklık arttıkça azalır. Bu çeşit iletkenlik çoğunlukla metallerde görülür. Dolayısıyla, daha çok elementlere has bir iletkenlik çeşididir. (Grafit, çinko sülfür, kurşun sülfür gibi metal olmayan elektronik iletkenler de vardır.)

İkinci iletkenlik türü olan *elektrolitik iletkenlik* ise, serbestçe hareket edebilen ve zıt elektrik yükleri taşıyan iyonların sağladığı bir iletkenliktir. Serbestçe hareket edebilen iyonlar ya erimiş tuzlarda, ya da bu tuzların (veya başka bazı bileşiklerin) çözeltilerinde bulunur. Dolayısıyla, elektrolitik iletkenlik yalnızca bileşiklerde görülür.

(İyonlaşmış gazlarda görülen elektrik iletkenliği, yarı elektronik yarı elektrolitik özel bir çeşit iletkenliktir. Ayrıca, bazı tuzlar *ünipolar iletkenlik* denilen ve yalnızca anyonların (veya katyonların) hareketiyle ortaya çıkan bir iletkenlik gösterir. Örneğin, katı gümüş klorürün iletkenliği katyonlarla, katı baryum klorürün iletkenliği ise anyonlarla sağlanır. Zirkonyum oksit ile kalsiyum oksit karışımının iletkenliği de anyonlarla sağlanmaktadır. Alkali metallerin sıvı amonyaktaki çözeltileri de anyonlarla sağlanan bir iletkenlik gösterir. Gümüş sülfür, çinko oksit, bakır (I) oksit, vb gibi bazı katılar ise elektronik ve elektrolitik karışımı bir iletkenlik gösterir. Bakır (I) klorür gibi bazı tuzlarda, ısıtmakla, iyonik iletkenlikten karışık iletkenliğe geçiş görülür. Alkali metallerin sıvı amonyaktaki çözeltilerinde de, derişim artırılırsa elektrolitik iletkenlikten karışık iletkenliğe geçiş olmaktadır.)

İyon bileşiklerinde hem artı hem de eksi iyonlar bulunduğu ve bunlar elektrik alanı içinde zıt yönde hareket ettiği için, elektrolitik iletkenlikte akım her iki yönde de oluşur. Bu nedenle, elektrolitik iletkenliği incelerken artı ve eksi iyonların toplam akım içindeki payları üzerinde durmak gerekir. Bir çözeltideki iyonların sayısı (çözeltinin derişimi) değiştirildikçe çözeltinin iletkenliği de değişeceğinden, derişimin elektrolitik iletkenliğe etkileri üzerinde durmak gerekir (elektronik iletkenlikte böyle bir sorun yoktur). Bundan başka, hareket eden iyonlar hareket eden kütleler demek olduğuna göre, elektrolitik iletme sırasında maddenin de taşınacağı açıktır. Elektrik alanı sağlayan metalik iletkenlere dokunan iyonlar elektron alarak veya vererek kimyasal tepkimeler oluşturur. Yani, elektronik iletme sırasında kimyasal olaylar da meydana gelir. Bu olayların ayrıntılarını incelememiz gerekir. Ayrıca, hemen her zaman, elektrolitik iletkenliğin sıcaklıkla arttığı söylenebilir (oda sıcaklığı dolaylarında durum böyledir). Bu bölümde elektrolitik iletkenliğin özellikleri üzerinde ayrıntılı olarak durulacaktır.

3.1 İYONLAR İÇEREN FAZLAR

Bir ara yüzün ikinci yanını oluşturduğunu söylediğimiz (Kesim 1.1) iyonlar içeren faz, içinde iyonların serbestçe hareket edebildiği bir ortamdır. Böyle bir ortam nasıl oluşturulabilir? Bunun için iki yöntem uygulanmaktadır.

Birinci yöntem, zaten iyonlardan oluşmuş olan bir katıyı (iyon kristalli bir katıyı) ele alıp, bu katıda iyonları bir arada tutan kuvvetleri etkisiz kılmaya dayanır. Böyle bir katıdaki (örneğin NaCl kristalindeki) iyonlar arası kuvvetler iki yolla etkisiz hale getirilebilir.

Birinci yol basitçe *sarsma etkisi* olarak özetlenebilir. Kristaldeki iyonların titreşim hareketinin genliği kristali ısıtarak artırılırsa sonunda dağıtıcı termal kuvvetler birleştirici elektrostatik kuvvetlere üstün gelir. Kristal örgüsündeki düzen bozulur. Yani iyonlu kristal erir. Böylece başıboş kalan artı ve eksi yüklü iyonlar, erimiş maddenin içinde, katıdakine göre çok daha serbestçe hareket edebilme olanağı kazanırlar. Sürekli rasgele hareketler

Arzısel { 1) Eritme
2) Çözme

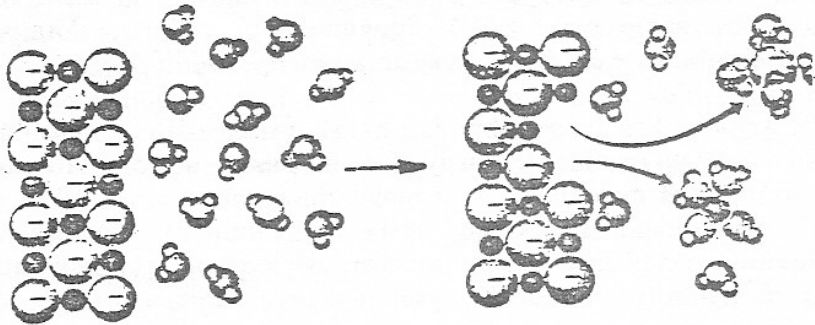
Kırıpsol { (Pek çok maddede potansiyel elektrolit
(iyonogen) iyon oluşturmaz)

yapan iyonlar, bir elektrik alanı uygulanınca, alan doğrultusunda belirli bir yönde hareket ederek bir elektrik akımı oluşturlar.

Elektriği iyonlar aracılığıyla ileten ortamlara elektrolit deniyor. İyonlu bir kristali ısıtıp eritmekle bir arı sıvı elektrolit elde etmiş oluruz. (Elektrokimyada elektrolit sözcüğü yalnızca elektriği iyonlarla ileten ortamları anlatmak için değil, ayrıca, çözündükleri veya eridikleri zaman iletken bir ortam oluşturan maddelerin kendilerini anlatmak için de kullanılır. Buna göre, erimiş sodyum klorüre veya sodyum klorürün sulu çözeltisine elektrolit dendiği gibi, sodyum klorür bileşiğinin kendisine de elektrolit denebilmektedir.)

Katı bir iyon bileşiğinin iyonları arasındaki çekim kuvvetlerini etkisiz kılmanın ikinci yolu, bir çözücünden yararlanmaktır. Çözücü molekülleriyle iyonlar arasındaki etkileşimler iyon-iyon bağlarını yok eder. İyonlar çözücü molekülleri tarafından çekilerek kristalden koparılır ve çözücünün içine dağıtılır (Şekil 3.1). Böylece iyonlu bir çözelti oluşur. Çözeltideki iyonlar çıplak halde değildir. Daima, kendilerini çevreleyen bir çözücü katmanıyla birlikte (solvatize iyon halinde) hareket ederler. (İyon sözcüğü Yunancada serbestçe dolaşabilen anlamına gelir.)

Yukarda anlattığımız yöntemlerle iyonlar içeren bir faz elde ederken, iyonlu kristalin içinde baştan beri var olan iyonlar serbest hale geçirilmektedir. Bu işlem sırasında bizim yaptığımız şey, iyonlar arası çekim kuvvetlerini ısı etkisiyle veya çözücü ile etkisizleştirerek iyonları bağlarından kurtarmaktan başka bir şey



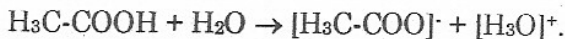
ŞEKİL 3.1 İyonlu bir kristalin çözücünün etkisiyle dağılması.

Çözme elektrolit (iyonogen)

değildir. Bu nedenle, iyonlu kristallere **gerçek elektrolit** veya **iyonofor** deniyor. (Yunanca *phore* eki, taşıyan, bulunduran anlamına gelir.) Bir gerçek elektrolit eriyince kristaldeki iyon örgüsü bozulur ve arı bir sıvı elektrolit oluşur. Bir gerçek elektrolit çözününce iyon örgüsü gene bozulur. Ama bu kez, içinde çözücünün de bulunduğu karışık bir sıvı elektrolit (**elektrolit çözeltisi**) oluşur. Bütün tuzlar gerçek elektrolitlerdir.

Serbest iyonlar içeren bir ortam elde etmekte kullanılan ikinci yöntem **kimyasal yöntem**dir. Bu yöntemde, aslında arı haldeyken hiç bir iyon içermeyen maddelerin birbiriyle etkileşerek iyonlar oluşturmaktan yararlanır. Organik asitler veya kovalent molekül yapıları diğer bazı maddeler arı sıvı haldeyken son derece küçük bir iletkenlik gösterir. Örneğin, asetik asit, birbirine ortaklaşa bağlarla bağlanmış atomların oluşturduğu **nötral** moleküller halinde bulunduğu için, molekülleri serbestçe hareket edebildiği halde elektriği iletmez. Yani bu sıvı ortamda serbestçe hareket eden yüklü tanecikler (iyonlar) yoktur. Elektrolit adını elektriği iyonlarla ileten maddeler için kullandığımıza göre arı sıvı asetik aside elektrolit diyemeyiz. Ama, eğer asetik asidi suda (su da elektriği iletmez) çözersek ilginç bir olayla karşılaşırız. Ortaya birden iyonlar çıkar ve çözelti elektriği iletmeye başlar. Buna bakarak, asetik asidin bir elektrolit olduğunu mu söylemeliyiz? Asetik asit çözeltisinin bir elektrolit olduğu açıktır. Kendisi bir gerçek elektrolit değildir (içinde iyonlar yoktur ve arı sıvı haldeyken elektriği iletmemektedir) ama, bir elektrolit çözeltisi meydana getirebilmektedir. Öyleyse, asetik asidin bir **potansiyel elektrolit** (gerçek elektrolit olmayan fakat bazı koşullarda elektrolit olma yeteneğine sahip bir madde) olduğunu söyleyebiliriz. Potansiyel elektrolitlere, **iyon oluşturabilen** anlamına **iyonojen** de denir.

Arı sıvı iken iyonlu olmadığı halde, asetik asit suda çözülünce nasıl oluyor da iyonlar oluşturuyor? Bunu basitçe söyle anlatabiliriz. Bir asetik asit molekülü bir su molekülüne çarpınca, asetik asidin -OH grubundaki H, kendi oksijen atomundan ayrılarak su molekülündeki oksijen atomuna geçer. Böylece, bir asetat iyonu ile bir **hidronyum iyonu** (hidratize proton) ortaya çıkar:



Demek ki, potansiyel elektrolitler çözücü molekülleriyle iyonojenik tepkimeler vererek serbest iyonlar oluşturmaktadır. Gerçek elektrolitler ise iyon kristalinde zaten var olan iyonların çözücü molekülleriyle fiziksel etkileşmelere girmesi sonunda serbest iyonlar bırakıyorlardı.

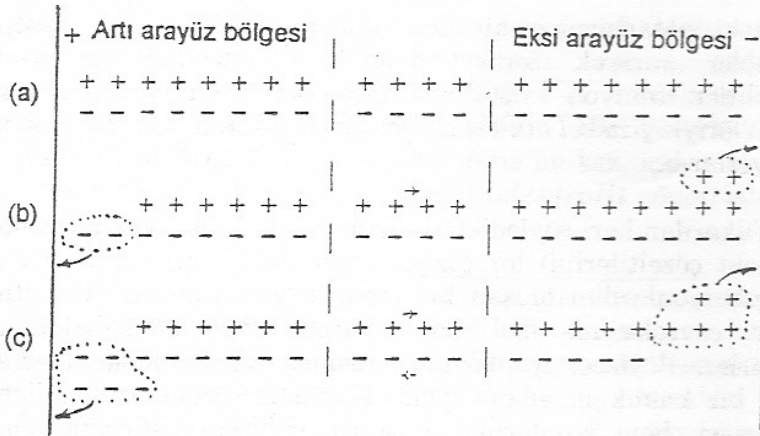
Yukardan beri söylediklerimizin ışığı altında, iyonlu çözeltileri (elektrolit çözeltilerini) bir çözücü (çoğunlukla su) içinde dağılmış hareketli iyonlardan oluşan bir modelle gösterebiliriz. Çözeltideki iyonlar çevrelerinde bol bol bulunan çözücü molekülleriyle etkileşirler. Böylece, iyonların çevresinde çözücü moleküllerinden oluşan bir kabuk meydana gelir. İyonlarla çözücü moleküllerinin etkileşmesi, hem iyonların çözelti içindeki hareketlerini hem de çözeltinin termodinamik özelliklerini etkiler. İyonların hareketleriyle, yani iletkenlikle ilgili konuları bu bölümde göreceğiz. Çözeltilerin termodinamik özelliklerini ise 4.Bölümde inceleyeceğiz.

SORULAR 3-1

- 1 Elektronik ve elektrolitik iletme arasındaki farklar nelerdir?
- 2 İçinde iyonların hareket edebildiği ortamlar nasıl oluşturulabilir?
- 3 Elektrolit, gerçek elektrolit, potansiyel elektrolit terimlerini açıklayınız.
- 4 İyonlu çözeltiler nasıl bir modelle gösterilebilir?
- 5 İyonofor, ionojen terimleri neyi anlatmaktadır?

3.2 TAŞIMA SAYISI *Atlodı*

Kesim 3.1'de belirttiğimiz gibi, elektrolitik iletkenlerde elektrik iyonlarla ve iki yöne doğru taşınır. Eksi iyonlar elektrik alanını sınırlayan ara yüzlerden birine doğru giderken artı iyonlar öbür ara yüze gider. Böylece, hem eksi hem de artı elektrik yükleri taşınmış olur. Sistemin bütününün nötral olarak kalabilmesi için, ara yüzlere verilen yük birimlerinin eşit sayıda olması gerekir. Peki bunun için çözeltideki artı ve eksi iyonlar eşit sayıda mı yük taşımalıdır? Hayır. Bir tür iyonun taşıdığı yük öbür tür iyonunkinden az da olabilir, çok da. Bunun sonucu olarak taşınan yük sayısında görülen eksiklik veya fazlalık, çözeltide ara yüzün yakınında zaten bulunmakta olan (yani, yükü taşıyıp getirmeyen) başka iyonlar tarafından kapatılır. Böylece, arayüzlere verilen eksi



ŞEKİL 3.2 İyonlar tarafından taşınan yük sayısı ile ara yüzlere verilen toplam yük sayısı aynı olmayabilir. (a) İki ara yüz arasındaki iyonlu çözeltinin başlangıçtaki durumu. (b) Yalnız artı iyonların yük taşıdığı varsayılması halindeki durum. Eksi iyonlar hiç yük taşımadığı halde, artı ara yüzüne verilen eksi yük sayısı ile diğer ara yüzüne verilen artı yük sayısı eşittir. (c) Artı ve eksi iyonların farklı miktarda yük taşıdığı haldeki durum. İki ara yüzüne verilen yükler yine eşittir.

ve artı yük sayıları eşit olur. Bu durum Şekil 3.2'de açıkça görülüyor.

İyonlar tarafından taşınan yük sayısı, iyonların derişimine ve hızına bağlıdır. Derişimin sabit olduğunu varsayalım ve iyonların hızlarını U_+ ve U_- ile gösterelim. Taşınan toplam yük sayısı $U_+ + U_-$ ile, her bir iyonun taşıdığı elektrik yükü sayısı ise iyonun kendi hızıyla orantılı olacaktır. Öyleyse, toplam akımın içinde her bir iyon türü başına düşen payı, yani iyonların **taşıma sayısı** t 'yi şu bağıntılarla anlatabiliriz:

$$t_+ = U_+ / (U_+ + U_-) \quad t_- = U_- / (U_+ + U_-) \quad (3.1)$$

Çözeltide yalnızca iki tür iyon bulunuyorsa, iki iyonun taşıma sayılarının toplamının 1 olacağı, yani akımın yüzde yüzünün bu iki tür iyon tarafından taşınacağı açıktır. Öyleyse,

$$t_+ + t_- = 1 \quad (3.2)$$

yazılabilecektir. Taşıma sayısını deneyle belirlemek için kullanılan üç ayrı yöntemden söz edilebilir:

- (a) Arayüz dolayındaki derişim değışmelerinden yararlanan **Hittorf yöntemi**,
- (b) iki çözeltinin arasındaki yüzeyin hareket hızının ölçülmesine dayanan **hareketli sınır yöntemi**,
- (c) uygun elektrotlarla yapılan pillerin difüzyon potansiyellerinin ölçülmesine dayanan **potansiyometrik yöntem**.

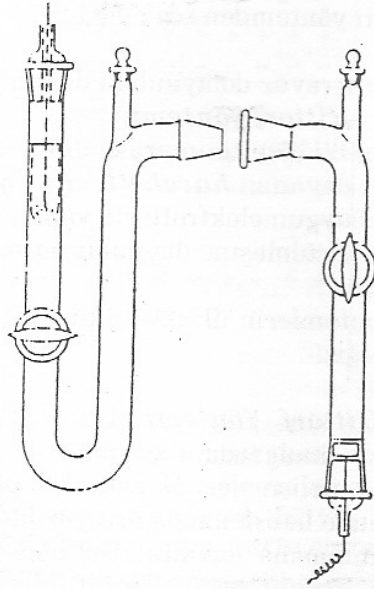
Bu yöntemlerin ilk ikisini bu kesimde, üçüncüsünü ise Kesim 7.6'da göreceğiz.

(a) Hittorf Yöntemi. Bu yöntem 1853'te ilk defa uygulanmış, bugüne kadar da ilkesinde bir değışiklik olmadan, yalnızca bazı teknik gelişmeler eklenerek kullanılmıştır. Taşıma sayısının bu yöntemle belirlenmesi ara yüz bölgelerindeki derişim değışmelerinin saptanmasına dayanır. Bir bölgedeki derişim azalması o bölgeden göçen iyonun hızıyla orantılıdır (Şekil 3.2c). İki bölgedeki toplam derişim azalması ise $(U_+ + U_-)$ ile orantılı olacaktır. Toplam derişim azalması ayrıca, ara yüzlerden herhangi birine verilen elektrik yükü sayısı ile de orantılıdır (Şekil 3.2). Ara yüzlerin herhangi birine verilen elektrik yükü sayısı, devreden geçen elektrik yükü miktarıdır. Elektrik yükü sayıları ile uğraşmamak için yüklerin oluşturduğu etkileri saptamak yoluna gidildiğini daha önce belirtmiştik (Kesim 2.4). Dolayısıyla, devreden geçen toplam elektrik yükü miktarı, örneğin bir kulometrede biriken gümüş miktarını tartarak belirlenebilir. Biriken gümüş miktarı eş-g olarak verilir. Ayrıca, iki ara yüz bölgesinde görülen derişim azalmaları da eş-g olarak saptanır. Buna göre, artı ve eksi iyonların taşıma sayılarını şöylece hesaplayabiliriz:

$$\begin{aligned}
 t_+ &= \frac{\text{(Artı ara yüzden göçen iyonun eş-g sayısı)}}{\text{(toplam akımla biriken maddenin eş-g sayısı)}} \\
 t_- &= \frac{\text{(Eksi ara yüzden göçen iyonun eş-g sayısı)}}{\text{(toplam akımla biriken maddenin eş-g sayısı)}} \quad (3.3)
 \end{aligned}$$

Deneyin yapılmasında kullanılan araç Şekil 3.3'dekine benzer camdan bir kaptır. Kabin böyle dolambaçlı yapılmasının nedeni, iki

ara yüz bölgesindeki ve ara bölgedeki çözeltilerin birbirine karışmasını önlemektir. Deney kabı molal derişimi bilinen ve içinde taşıma sayısı belirlenecek iyonu bulunduran çözeltiyle doldurulur. Devreden 2-3 saat süreyle 0,01-0,02 A şiddetinde akım geçirilir. Bu süre içinde iki ara yüzdeki çözeltilerin derişimi değişir. Ara yüz bölgelerindeki çözeltiler ayrı ayrı alınır, kütleleri belirlenir ve analiz edilir. Her birinde taşıma sayısı belirlenecek iyondan kaç eş-g bulunduğu belirlenir. Çözeltilerin kütlelerinin ne kadarının sudan, ne kadarının çözünmüş maddeden geldiği hesaplanır.



ŞEKİL 3.3 Hittorf yönteminde kullanılan Washburn kabı.

Aynı bir miktar (örneğin 100 g) su içinde, başlangıçta N_b eş-g madde bulunuyorsa ve deney sonunda ara yüz çözeltilerinden birinde N_s eş-g madde bulunduğu saptanmışsa, o ara yüz bölgesinden göçen (veya bölgeye gelen) maddenin eş-g sayısının $N_b - N_s$ kadar olacağı açıktır. (Kuşkusuz, ara yüzlerdeki metalik fazda bir çözünme veya birikme olmadığı takdirde bu böyledir. Bir çözünme veya çökme oluyorsa, göçen iyon miktarını hesaplarken, çözünerek çözeltiliye geçen iyon miktarını hesaba katmak gerekir. Örnek 2'ye bakınız.) Böylece bulunan değer (3.3) bağıntısının payına yazılacaktır. Toplam akımın biriktirdiği maddenin eş-g sayısını da kulometreyle belirleyip paydaya yazarak taşıma sayısını hesaplayabiliriz.

Hittorf yöntemiyle belirlenen taşıma sayıları iyonların **gerçek** taşıma sayısı olamaz. Çünkü bu yöntemde iyonların solvasyonu hesaba katılmamaktadır. Bu nedenle, Hittorf yöntemiyle belirlenen

taşı
yön
yar
değ
bölğ
var
geti
büy
say
dur
iyor
su r
h. i
yüz
mol
Cl-
bölğ
elek
değ
göst
bölğ
olm

iyor
göst
göre
bağ
alar
göst
yüzü

su r
hesa
zorc
sayı
aras
çöze

taşıma sayısına görünür taşıma sayısı da deniyor. Hittorf yönteminde derişim belirlemeleri yapılmakta, bunlardan yararlanılarak eksi ve artı ara yüzlerdeki madde miktarı değişimleri hesaplanmaktadır. Böylece, eksi ve artı ara yüz bölgelerine giren veya çıkan iyon miktarları hakkında bir karara varılmaktadır. Ama, solvatize iyonların göçerken beraberlerinde getirdikleri çözücü molekülleri hesaba katılmamaktadır. Farklı büyüklükteki iyonların çevrelerinde tutabildikleri çözücü molekülü sayısının farklı olacağı açıktır. (Bu konu üzerinde gelecek kesimde duracağız.) Bu durumu bir örnek üzerinde açıklayalım. H^+ ve Cl^- iyonları içeren sulu bir elektrolit çözeltisinde, H^+ iyonlarının tuttuğu su molekülü sayısını h_+ Cl^- iyonlarının tuttuğu su molekülü sayısını h_- ile gösterelim. Bu çözelti elektroliz edilirken H^+ iyonları eksi ara yüz bölgesine gider. Bu arada her bir hidrojen iyonu h_+ tane su molekülünü de artı ara yüz bölgesinden eksi ara yüz bölgesine taşır. Cl^- iyonları ise artı ara yüz bölgesine gider ve her biri eksi ara yüz bölgesinden oraya h_- tane su molekülü götürür. Devreden 1 F kadar elektrik yükü geçince, eksi ara yüz bölgesinin su miktarındaki değişme (artma veya azalma), gerçek taşıma sayıları τ_+ ve τ_- ile gösterilirse, $\tau_+ h_+ - \tau_- h_-$ mol kadar olacaktır. Kuşkusuz, artı ara yüz bölgesinde de aynı miktarda bir değişme (azalma veya artma) olmalıdır. Bu düşündüklerimiz acaba ne derece doğrudur?

Durumun gerçekten böyle olduğu, elektrolit çözeltisine iyonlara ayrışmayan bir madde (örneğin şeker) katılarak gösterilebilir. Bu madde elektrik alanının etkisiyle göçmeyeceğine göre, elektrolizin sonunda iki ara yüz bölgesinde bulunan mutlak ve bağıl miktarlarının aynı kalması beklenir. Fakat, su miktarını temel alarak yapılan hesaplar şeker derişiminin değişmiş olduğunu gösteriyor. Bu değişme, suyun iyonlarla birlikte göçmesi sonucu ara yüzlerdeki su miktarının değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Öyleyse, bir ara yüz bölgesinden öbür ara yüz bölgesine göçen su miktarıyla ilgili bir düzeltme yaparak gerçek taşıma sayılarını hesaplayabiliriz. Ama göçen su miktarını incelikle belirleyebilmek zordur. Bu nedenle, çoğu kez, Hittorf yöntemiyle belirlenen taşıma sayıları olduğu gibi kullanılır. Zaten, çözelti derişikleştikçe, τ ile t arasındaki fark daha da küçülmektedir. Dizelge 3.1'de, 1,3 N tuz çözeltilerinde gerçek ve görünür taşıma sayılarının ne kadar

DİZELGE 3.1 Bazı elektrolitlerin katyonlarının 25°C'deki gerçek ve görünür taşıma sayıları. ($c = 1,3 \text{ N}$)

Elektrolit	HCl	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
t_+	0,820	0,278	0,366	0,482	0,485
t_-	0,844	0,304	0,383	0,495	0,491

olduğunu gösteren değerler verilmiştir.

ÖRNEKLER

- 1 Hittorf yöntemiyle taşıma sayısı belirlenmesinde deney kabı 4 molal demir(III)klorür çözeltisiyle doldurulmuş ve bir süre akım geçirildikten sonra eksi ara yüz bölgesinden alınan çözeltide 1000 g suya karşılık 3,15 mol demir(III)klorür ve 1,00 mol demir(II)klorür bulunduğu saptanmıştır. Fe^{+3} ve Cl^- iyonlarının görünür taşıma sayıları ne kadardır?

Başlangıçta 1000 g suda 4 mol Fe^{+3} vardır; Fe^{+2} yoktur. Deneyin sonunda 1 mol Fe^{+2} ortaya çıkmıştır. Buna göre, Fe^{+3} miktarının 1 mol azalması ve analizde 3 mol değerinin elde edilmesi gerekirdi. Oysa 1000 g suda 3,15 mol Fe^{+3} bulunmuştur. Demek ki, 0,15 mol Fe^{+3} öbür ara yüz bölgesinden göçmüştür. 0,15 mol Fe^{+3} , 0,45 eş-g Fe^{+3} demektir. Yani, göçen iyonların eş-g sayısı 0,45'dir. Geçen toplam akım ise, 1 mol Fe^{+3} 'ü Fe^{+2} 'ye indirgeyecek kadardır. Yani 1 eş-g madde indirgenmiştir. Öyleyse, (3.3) bağıntısından, $t_+ = 0,45/1 = 0,45$ olarak bulunur. (3.2) bağıntısına göre de, $t_- = 1,00 - 0,45 = 0,55$ olacaktır.

- 2 100 g'ında 3,654 g KCl bulunan bir çözeltiyle taşıma sayısı belirleme deneyi yapılıyor. Çözeltiye eksi metalik iletken olarak AgCl ile kaplı bir gümüş tel daldırılmıştır. Akım geçirilirken AgCl'deki Cl^- iyonları eksi ara yüzde çözeltiye geçmektedir. Deneyin sonunda kulometrede biriken gümüş 1,9768 g gelmiştir. Eksi ara yüz bölgesinden alınan 122,93 g çözeltide ise 5,136 g KCl bulunmuştur. Potasyum iyonunun taşıma sayısını hesaplayınız.

Eksi ara yüzde AgCl'den çözeltiye geçen Cl^- iyonlarının eş-g sayısı, kulometrede biriken gümüşün eş-g sayısına eşit olmalıdır. Biriken gümüşün eş-g sayısı $1,9768/107,88 = 0,01832$ 'dir. Öyleyse, çözeltiye 0,01832 eş-g Cl^- katılmıştır. Buna göre, eksi ara yüz bölgesinde bu kadar bir Cl^- artması görülmesi gerekirdi. Oysa, deney sonunda $122,93 - 5,14 = 117,79 \text{ g}$ suyun içinde 5,136 g KCl bulunuyor. Bu kadar KCl $5,136/74,56 = 0,06888$ eş-g eder. Dolayısıyla, çözeltide

(b,
be
yö
çöz
kü
sün
gel

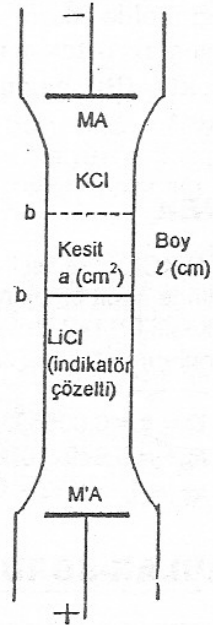
say
gös
ola
can
iyon
gör
ind
elek
çöze
çöze
olm
bozu
elek
aras
konu
aras

ŞEKİ
düze.

0,06888 eş-g Cl^- var demektir. Bunun 0,01832 eş-g'ı AgCl 'den çözülmüş olduğuna göre, 117,79 g suyun içinde gerçekte 0,06888 - 0,01832 = 0,05056 eş-g Cl^- var demektir. Deneyin başında 100 g çözeltide 3,654 g KCl, yani 100,00 - 3,65 = 96,35 g suyun içinde 3,654 g KCl bulunmaktaydı. Bu kadar KCl, 3,654/74,56 = 0,04900 eş-g eder. KCl miktarı değişmeseydi, deneyin sonunda 117,79 g suyun içinde 0,04900 × 117,79/96,35 = 0,05991 eş-g KCl (dolayısıyla Cl^-) bulunması gerekirdi. Oysa 117,79 g suyun içinde bulunan Cl^- miktarını 0,05056 eş-g olarak hesapladık. Demek ki, 0,05991 - 0,05056 = 0,00935 eş-g Cl^- göçmüştür. Buna göre, $t_- = 0,00935/0,0182 = 0,510$, $t_+ = 1 - 0,510 = 0,490$ olmalıdır.

(b) Hareketli Sınır Yöntemi. Hittorf yöntemiyle taşıma sayısı belirlenmesinde sonucun inceliği uygulanan nicel analiz yöntemlerine bağlıdır. Ayrıca, bu yöntemde, içinden akım geçen çözeltinin ısınp konveksiyon akımlarıyla karışmaması için küçük akım şiddetleriyle çalışmak gerekir ve dolayısıyla deney uzun sürer. Bu sakıncalardan kurtulmak için hareketli sınır yöntemi geliştirilmiştir.

Hareketli sınır yönteminde taşıma sayıları, Sekil 3.4'te şematik olarak gösterilen basit bir düzenekle, dolaysız olarak belirlenebilmektedir. Deney kabı camdan yapılmıştır. Kabın içine, birer iyonları ortak olan ve aralarında görülebilir bir sınır oluşturan (kırmızı indisi farkı veya renk farkıyla) iki elektrolit çözeltisi (örneğin KCl ve LiCl çözeltileri) konur. Alta konulan çözeltideki artı iyon daha yavaş bir iyon olmalıdır ki sınırın düzgünlüğü bozulmasın. Devreden Q coulomb kadar elektrik geçirilince, çözeltilerin arasındaki sınır b konumundan b' konumuna kadar ilerler. Bu iki konum arasındaki ℓ uzaklığı



ŞEKİL 3.4 Hareketli sınır yöntemiyle taşıma sayısı belirlenmesinde kullanılan düzeneğin şeması.

ölçülür. Devreden geçen toplam elektrik yükünün $t \cdot Q$ kadarı artı iyon (örneğin K^+) tarafından taşınmıştır. Bunu F ile bölersek artı iyonun taşıdığı faraday sayısını, dolayısıyla, göçen K^+ iyonlarının eş-g sayısını bulmuş oluruz: eş-g $K^+ = t \cdot Q / F$. Bu kadar eş-g K^+ , b konumundan b' konumuna kadar gitmiş yerine Li^+ iyonları gelmiştir.

Göçen K^+ iyonlarının eş-g sayısını başka bir yoldan da hesaplayabiliriz. KCl çözeltisinin başlangıçtaki derişimi c N (eş-g/dm³) olsun. Buna göre, b konumundan b' konumuna kadar olan la hacmi içinde bulunan K^+ iyonlarının eş-g sayısı $l \cdot ac$ kaçır olur. Bu kadar eş-g K^+ göçmüştür. Göçen K^+ iyonlarının eş-g sayısı için türettiğimiz bu iki bağıntıyı birbirine eşitleyerek, K^+ iyonunun (artı iyonun) taşıma sayısı için,

$$t_+ = 1000 F l a c / Q \quad (3.4)$$

eşitliğini elde ederiz. Kullandığımız çözeltilerin eksi iyonları değil de artı iyonları ortak olsaydı, (3.4) bağıntısı eksi iyonun taşıma sayısını verecekti. (Bu bağıntıda l 'yi m, a 'yı ise m² olarak ifade etmek gerekir.)

ÖRNEK

0,100 N KCl çözeltisi ile yapılan bir hareketli sınır deneyinde 0,005893 A şiddetinde sabit bir akım 2130 s süreyle geçirilince, çözeltilerin arasındaki sınır, kesiti 0,1142 cm² olan borunun içinde 5,60 cm hareket ediyor. K^+ ve Cl^- iyonlarının taşıma sayılarını hesaplayınız.

$$Q = It = 0,005893 \times 2130 = 12,55 \text{ C.}$$

$$t_{Na^+} = 9,649 \times 10^4 \times 5,60 \times 10^{-2} \times 0,1142 \times 10^{-4} \times 0,100 \times 10^3 / 12,55 = 0492$$

$$t_{Cl^-} = 1 - 0,492 = 0,508.$$

SORULAR-SORUNLAR 3.2

1 Taşıma sayısı ne demektir? Hangi yöntemlerle belirlenebilir?

2 Hittorf yönteminin uygulanışını anlatınız.

3 Hareketli sınır yönteminin uygulanışını anlatınız.

5) $c = 0,0998 \text{ N}$ $t_+ =$ $t_+ = 1000 \times 1,111 \times 10^{-2} \times 0,0998 \times 96687 = 0,434$
 $I = 0,005594 \text{ A}$
 $t = 4,406 \text{ s}$
 $V = 1,111 \text{ cm}^3 = 1,111 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1 \times 10^{-3}$

b-c
F=0
a=0

SO
4 0
5 0
6 0

$$I = 0,0016001 \text{ A}$$

$$a = 0,1117 \text{ cm}^2 = 0,1115 \times 10^{-2} \text{ m}^2$$

$$t_f = \frac{1000 \cdot I \cdot t}{0,1115 \times 10^{-2} \cdot 0,02 \times 96485} = 0,39$$

- 4 0,0200 M NaCl çözeltisi ile yapılan bir hareketli sınır deneyinde 0,00160 A şiddetinde bir akım 2070 s süreyle geçirilince ayrılma yüzeyi 6,0 cm hareket ediyor. Borunun iç çapı 0,392 cm'dir. Sodyum ve klorür iyonlarının taşıma sayılarını hesaplayınız.
- 5 0,005594 A şiddetinde bir akım geçirerek yapılan bir hareketli sınır deneyinde, 0,0998 N gadolinyum klorür çözeltisi ile lityum klorür çözeltisi arasındaki sınır 4406 s'de 1,111 cm³ lük hacim taşıyor. Gd⁺³ iyonunun taşıma sayısını hesaplayınız.
- 6 0,0200 N NaCl çözeltisi ile yapılan bir hareketli sınır deneyinde, ayrılma yüzeyinin çeşitli uzaklıklara gitmesi için gereken süreler aşağıda verilmiştir. Çözeltiden geçirilen akımın şiddeti 0,0016001 A ve borunun kesit alanı 0,1115 cm² olduğuna göre, sodyum iyonunun taşıma sayısını hesaplayınız.
- | l cm | 0 | 1,00 | 3,00 | 6,00 | 10,00 |
|------|---|------|------|------|-------|
| t s | 0 | 344 | 1036 | 2070 | 3454 |
- 7 0,200 m CuSO₄ çözeltisi bakır levhalar arasında elektroliz ediliyor. Elektrolizin sonunda eksi ara yüz bölgesinden alınan 36,4340 g çözeltide 0,4417 g Cu bulunduğu saptanıyor. Deney sırasında kulometrede biriken gümüş miktarı 0,0405 g'dır. Bakır ve sülfat iyonlarının taşıma sayısını hesaplayınız.
- 8 100 g'ında 10,06 g CuSO₄ bulunan bir çözeltinin içinden bakır çubuklar yardımıyla elektrik akımı geçiriliyor. Deney sırasında kulometrede 0,5008 g Ag birikiyor. Deneyin sonunda artı ara yüz bölgesinden alınan 54,565 g çözeltide 5,726 g bakır sülfat bulunuyor. Bu ara yüzde, bakırın Cu⁺² halinde çözeltiye geçtiğini düşünerek, bakır ve sülfat iyonlarının taşıma sayısını hesaplayınız.
- 9 100 g'ında 7,1474 g KCl bulunan bir çözeltinin içinden 19,5 saat süreyle 0,030 A'lık bir akım geçiriliyor. Artı elektronik iletken olarak bir gümüş çubuk, eksi elektronik iletken olarak da AgCl kaplı bir gümüş çubuk kullanılmaktadır. Deney süresince kulometrede 2,4835 g gümüş birikmiştir. Artı ara yüz bölgesinden alınan çözeltinin 100,0000 g'ında 6,5100 g KCl, eksi ara yüz bölgesinden alınan çözeltinin 100,0000 g'ında ise 7,7671 g KCl bulunuyor. Potasyum iyonunun taşıma sayısını her bir elektrot çözeltisi için ayrı ayrı hesaplayınız. (Artı ara yüzdeki metalik gümüş iyon halinde çözeltiye geçer. Eksi ara yüzde ise, katı AgCl'den çözeltiye Cl⁻ iyonları verilir.)

SORUNLARIN YANITLARI

4 0,422; 0,578.

7 0,396; 0,604.

5 0,434.

8 0,2900; 0,7100.

6 0,390.

9 0,3888; 0,3998.

3.3 TAŞIMA SAYILARINDAN ÇIKARILAN BAZI SONUÇLAR

Yukarda anlattığımız yöntemlerle taşıma sayısını belirlerken, açıkça söylemesek de, kullandığımız elektrolitin yalnızca bir artı ve bir eksi iyonla ayrıştığını varsaymış olduk. Örneğin, KCl çözeltisindeki potasyum iyonunun taşıma sayısını belirlerken, elektrolitin yalnızca potasyum ve klorür iyonları verdiğini ve elektriğin bu iyonlar tarafından iletildiğini kabul etmiş oluyorduk. KCl için durumun gerçekten böyle olduğu varsayılabilir. Ama bazı elektrolitlerde daha karışık bir durum ortaya çıkabiliyor.

Örneğin, kadmiyum iyodürün sulu çözeltisinde oluşan iyonların üzerinde duralım. İlk bakışta bu çözeltide yalnızca Cd^{+2} ve I^- iyonları bulunacak gibi görünüyor. Eğer böyle olduğunu varsayarsak, artı iyonun taşıma sayısı olarak belirlediğimiz değeri Cd^+ iyonunun taşıma sayısı olarak kabul etmemiz doğaldır. Ama gerçek acaba böyle midir?

Deneyler, CdI_2 çözeltisinde Cd^{+2} ve I^- iyonlarının yanı sıra CdI^+ , CdI_3 , CdI_4^{-2} iyonlarının ve CdI_2 moleküllerinin de bulunduğunu gösteriyor. Bu iyonların miktarı çözeltinin derişimi ile çok değişir. Seyreltik çözeltelerde Cd^{+2} ve I^- iyonları çoğunlukta iken, derişik çözeltelerde öbür iyonlar çoğalmaya başlar. Durum böyle ise, artı iyonun taşıma sayısı olarak belirlediğimiz değer hangi artı iyonun taşıma sayısıdır? Cd^{+2} 'nin mi, CdI^+ 'nin mi, yoksa ikisinin karışımının mı? Karışımın taşıma sayısı ise, hangi orandaki karışımın? Görüldüğü gibi ortada bir belirsizlik vardır. Aynı belirsizlik eksi iyonlar için de söz konusudur.

Durum böyle olunca, çözeltideki artı (veya eksi) iyonlar için belirlediğimiz taşıma sayısı değerini yalnızca Cd^{+2} iyonuna veya CdI^+ iyonuna değil, bütün artı (veya eksi) iyonların oluşturduğu topluluğa mal etmek daha uygundur. Bu topluluklara kısaca **iyon ögesi (iyon konstitüenti)** denir. Bir elektrolit çözeltisinde artı ve eksi iyonların değil, artı ve eksi iyon ögelerinin bulunduğu düşünülür. CdI_2 çözeltisindeki artı iyon ögesinde Cd^{+2} ve CdI^+ iyonları, eksi iyon ögesinde ise CdI_3 , CdI_4^{-2} ve I^- iyonları vardır ve bunların oranı derişimle değişmektedir.

DİZELGE 3.2 Çeşitli CdI_2 çözeltilerinde artı iyon ögesinin taşıma sayısı.

CdI_2 derişimi (N)	t_+	CdI_2 derişimi (N)	t_+
0,01	0,444	0,20	0,127
0,02	0,443	0,50	-0,003
0,10	0,296	1,00	-0,420

Kuşkusuz, KCl gibi elektrolitlerin çözeltileri için de iyon ögesinden söz edilebilir. Fakat, böyle elektrolitlerin iyon ögeleri yalnızca bir çeşit iyon (artı iyon ögesinde K^+ , eksi iyon ögesinde Cl^-) bulunur. Dolayısıyla, KCl çözeltisiyle yapılan bir taşıma sayısı deneyinde artı iyon ögesi için bulunan değer, aynı zamanda K^+ iyonunun taşıma sayısıdır. Eksi iyon ögesi için bulunan değer ise aynı zamanda Cl^- iyonunun taşıma sayısıdır. CdI_2 çözeltisinde ise, artı iyon ögesi için bulunan değer Cd^{+2} ve CdI^+ iyonlarının ortalama taşıma sayısı olur. Belirlemenin yapıldığı derişimde hangi iyon daha büyük oranda bulunuyorsa, ögenin taşıma sayısı o iyonunkine daha yakın olur.

Bu durum, çeşitli derişimlerdeki CdI_2 çözeltilerinde artı iyon ögesinin taşıma sayısının aldığı değerler incelenirse daha iyi anlaşılabilir (Dizelge 3.2'ye bakınız). Dizelgedeki değerlerden görüldüğü gibi, derişim arttıkça iyon ögesinin taşıma sayısı küçülüyor, sıfır oluyor, sonra da eksi değerler alıyor. Bu veriler, artı iyon ögesinin elektriği önce bir yönde ilettiğini, sonra bu yöndeki iletmenin gitgide zayıfladığını, daha sonra da ters yönde bir iletkenliğin oluştuğunu gösteriyor. Taşıma sayısının eksi olması, artı iyon ögesinin eksi iyon ögesi gibi davranmaya başladığını gösterir. Başlangıçta I^- ve Cd^{+2} iyonları çoğunluktadır. Öbür iyonlar çok azdır. Öyle ki, derişim artarak 0,01 N'den 0,02 N'ye çıktığı ve öbür iyonların sayısının oldukça artmış olmasının beklendiği bir durumda taşıma sayısı pek etkilenmemekte, ancak 0,444'ten 0,443'e düşmektedir. Ama derişim daha fazla artınca, Cd^{+2} iyonlarını harcayarak oluşan CdI_2 moleküllerinin, CdI_3 , CdI_4^{2-} gibi karmaşık eksi iyonların sayısı artmakta, buna karşılık Cd^{+2} iyonlarının sayısı gitgide azalmaktadır. Oluşan karmaşık eksi iyonlar elektriği ters yönde iletir ve seyreltik çözeltide öbür yönde iletkenlik gösteren Cd^{+2} iyonları da bu tersine iletkenliğe katılmak zorunda kalır. Dolayısıyla, artı iyon ögesinin taşıma sayısı derişim arttıkça azalır. Derişim daha da artırılırsa Cd^{+2} iyonlarının yarıdan

çoğu karmaşık eksi iyonların içine hapsedilmiş olur ve Cd^{+2} iyonları sanki artı değil de eksi yüklüymüşler gibi yük taşırlar. Artı iyon ögesinin taşıma sayısı eksi olmaya başlar.

Derişim 0,50 N dolayında iken artı iyon ögesinin taşıma sayısı sıfır olmaktadır. Eğer bu taşıma sayısını artı iyon ögesinin değil de Cd^{+2} iyonunun taşıma sayısı olarak değerlendirirsek, bu derişimdeki çözeltide bulunan Cd^{+2} iyonlarının elektriği iletmediği sonucuna varmak zorunda kalırız. Gerçek böyle midir? Bu çözeltide bulunan Cd^{+2} iyonları grev mi yapmaktadırlar? Bu durumu şöyle açıklayabiliriz: Elektrolitin içindeki Cd^{+2} iyonlarının yarısı kadarı, Cd^{+2} ve CdI^+ iyonları (artı iyon ögesi) halinde elektriği bir yöne doğru taşıırken, öbür yarısı CdI_3^- ve CdI_4^{2-} iyonları içinde ters yöne gitmeye zorlanmakta, ters yönde elektrik taşıyor görünmekte ve dolayısıyla Cd^{+2} iyonunun taşıma sayısı sıfır olmaktadır.

Dizelge 3.2'de, CdI_2 çözeltileri için verilen taşıma sayılarının derişime bağlı olarak değiştiğini gördük. Bunun nedeni olarak da karmaşık iyonların oluşumunu gösterdik. Acaba, karmaşık iyonlar oluşmasaydı taşıma sayısı derişimle gene değişir miydi? İlk bakışta, bir değişiklik olmaması gerektiğini düşünebiliriz. Çünkü, eğer, örneğin, çözeltide N tane K^+ ve N tane de Cl^- iyonu varken K^+ iyonları elektriğin %51'ini taşıyorsa, derişim iki kat olunca, yani çözeltide $2N$ tane K^+ ve $2N$ tane Cl^- iyonu bulununca, taşınan toplam elektriğin iki kat olması, ama bunun %51'inin yine K^+ iyonları tarafından taşınması beklenir. Oysa, farklı derişimde çözeltilerle yapılan deneyler, taşıma sayılarının derişime az da olsa

DİZELGE 3.3 25°C 'deki çeşitli elektrolitlerin t_+ değerlerinin derişimle değişimini gösteren denel değerler.

	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0c (N)
HCl	0,8251	0,8263	0,8292	0,8314	0,8337	0,838	-
LiCl	0,3289	0,3261	0,3211	0,3168	0,3112	0,300	0,287
NaCl	0,3918	0,3902	0,3876	0,3854	0,3821	-	-
KCl	0,4902	0,4901	0,4899	0,4398	0,4894	0,4888	0,4882
KNO_3	0,5084	0,5087	0,5093	0,5103	0,5120	-	-
AgNO_3	0,4648	0,4652	0,4664	0,4682	-	-	-
BaCl_2	0,4400	0,4375	0,4317	0,4253	0,4162	0,3986	0,3792
K_2SO_4	0,4829	0,4848	0,4870	0,4890	0,4910	0,4909	-
LaCl_3	0,4625	0,4576	0,4482	0,4375	0,4233	0,3958	-

bağlı olduğunu gösteriyor (Dizelge 3.3'e bakınız). Bu bağlılık, derişim arttıkça taşıma sayısının azalması (veya artması) biçimindedir. (İyonlardan birinin taşıma sayısı derişimle azalıyorsa, çözeltide onu tamamlayan zıt yüklü iyonun taşıma sayısının derişimle artacağı açıktır.) Taşıma sayısındaki bu değışmeler, derişim arttıkça iyonların birbirine daha yakın olmalarından ve birbirini daha çok etkileyebilmelerinden ileri gelir. Bu etkileşmelerin üzerinde ayrıca duracağız (Kesim 3.7).

Dizelge 3.3'teki taşıma sayılarını gözden geçirerseniz, eksi iyonları aynı olan LiCl , NaCl ve KCl 'de artı iyonların taşıma sayısının $t(\text{K}^+) > t(\text{Na}^+) > t(\text{Li}^+)$ sırasıyla değıştiğini görürsünüz. Taşıma sayısı yük taşıyabilmenin bir ölçüsüdür. Eksi yük taşıyan Cl^- iyonları üç elektrolitte de aynı olduğuna göre, en büyük taşıma sayısına sahip olan K^+ iyonu, Na^+ ve Li^+ iyonlarından daha çok yük taşıyor demektir. Bu iyonların üçü de +1 yüklüdür. Yani bir gidişte üçü de ancak birer yük taşıyabilir. Böyleyken K^+ iyonu daha çok yük taşıyabiliyorsa öbürlerinden daha hızlı gidebiliyor demektir. İyon hızı, çözeltiye uygulanan gerilime, iyon yüküne ve iyon kütesine bağlıdır. Gerilim ne kadar büyük olursa, iyonlar o kadar büyük bir kuvvetle çekilir (veya itilir); o kadar hızlı gider. İyonun elektrik yükü ne kadar büyükse, aynı bir gerilimin iyonla uyguladığı çekme (veya itme) kuvveti o kadar büyük olur; iyon o kadar hızlı gider. İyon kütesinin büyük olması ise, gerilim ve iyon yükü aynı kaldığına göre, hızın küçük olmasına neden olur. İncelediğimiz üç iyonunda derişim, sıcaklık, gerilim ve iyon yükü aynıdır. Hızı etkileyebilecek tek şey iyon kütesidir. Kütlesi büyük olan yavaş gitmeli ve taşıma sayısı da daha küçük olmalıdır. Söz konusu üç iyonun kütleleri potasyumdan lityuma doğru azaldığına göre, en küçük taşıma sayısı potasyumun olmalıdır. Ama deneyler tam tersini gösteriyor. Bu nasıl olur?

Bunun nedeni, iyonların çözeltide çıplak olarak değil, çözücü molekülleriyle sarılı (solvatize) bir halde bulunmalarındır. Bu çözücü molekülleri adeta iyonun bir parçası gibidir. İyon nereye giderse onlar da birlikte gider. Kuşkusuz, iyonu çevreleyen çözücü molekülleri ona sıkıca bağlanmış değildir. Bazı çözücü molekülleri iyonun çekiminden kurtulup serbest kalırken başkaları iyonla bağlanabilmektedir. Ayrıca, aynı çeşit iyonların kimine daha az,

kimine daha çok çözücü molekülü de bağlanabilir. Ama, genellikle, belli bir iyon türünün belli ortalama bir sayıda (buna **solvasyon sayısı** deniyor) çözücü molekülü bağladığını söyleyebiliriz. Öyleyse, iyonların kütlelerini karşılaştırırken, tuttukları ve birlikte taşıdıkları çözücü moleküllerini de hesaba katmak gerekir.

Potasyum iyonu çıplak haldeyken lityum iyonundan çok daha büyüktür ama, taşıma sayılarına bakılırsa, solvatize potasyum iyonunun kütlesinin solvatize lityum iyonunun kütlesinden küçük olduğunu kabul etmek gerekir. Yani, lityum iyonu potasyum iyonundan daha fazla çözücü molekülü tutabilmektedir.

İyonların solvatize olmalarının nedeni, iyon ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşmelerdir. Örneğin, artı yüklü bir iyon, dipol yapıda olan su moleküllerinin eksi uçlarını kendisine çeker ve su molekülleriyle böylece bağlanır. (Suyla olan bu solvasyona özel olarak **hidrasyon** denir.) Eksi iyonlar ise, su moleküllerinin artı uçlarını çekerek hidratize olurlar. Çekim kuvveti başlıca iyonun elektrik yüküne ve çözücünün dipol momentine bağlıdır. (Dipol momenti sıfır olan çözücüler iyonlar tarafından çekilip bağlanmazlar.) İyonun elektrik yükü ne kadar büyükse Coulomb çekimi o kadar büyük olur ve iyon o kadar çok su molekülü bağlanır. Potasyum ve lityum iyonlarının yükleri aynıdır. Böyleyken, lityum iyonu daha çok su molekülünü nasıl tutabiliyor da potasyum iyonundan daha ağır hale gelebiliyor?

Bunun nedeni, lityum iyonunun çapının potasyumunkinden çok daha küçük olmasıdır. İyonun yükünü kürenin merkezinde toplanmış gibi düşünürsek, yüzeydeki çekim kuvvetinin iyon yarıçapının karesiyle ters orantılı olarak değişeceğini söyleyebiliriz. Öyleyse, lityum iyonunun yüzeyindeki çekim kuvveti potasyumun yüzeyindekinden çok daha büyük olur ve bu nedenle lityum iyonu potasyumdan çok daha fazla su molekülü tutabilir. Böylece, toplam kütlesi potasyum iyonununkinden büyük olur. Buna bağlı olarak da taşıma sayısı daha küçüktür.

Taşıma sayısı derişimden başka sıcaklıktan da etkilenmektedir. Fakat sıcaklıkla olan değişimler, derişimle olan değişimler gibi anlamlı bir şekilde açıklanamamaktadır.

DİZELGE 3.4 Artı iyonların değişik sıcaklıklardaki taşıma sayıları.

t°C	HCl (0,01 N)	BaCl ₂ (0,01 N)	KCl (0 N)*	NaCl (0 N)*
0	0,846	0,387	-	-
15	-	-	0,4928	0,3929
18	0,833	0,397	-	-
25	-	-	0,4905	0,3962
30	0,822	0,404	-	-
35	-	-	0,4889	0,4002
45	-	-	0,4872	0,4039
50	0,801	-	-	-

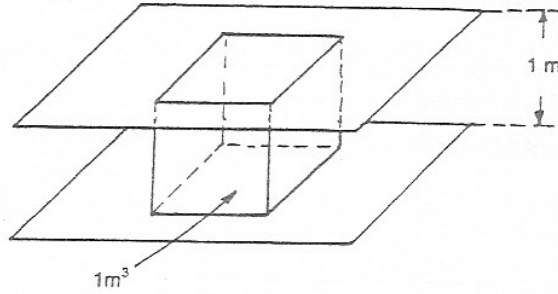
* (KCl ve NaCl için verilen değerler, sıfır derişim için ekstrapolasyonla bulunan değerlerdir)

Çoğunlukla, sıcaklık arttıkça taşıma sayılarının 0,5 değerine yaklaştığı görülüyor. Yani artı ve eksi iyonlar hemen hemen aynı miktarda yük taşımaya başlamaktadır. Fakat durum her zaman böyle değildir. Örneğin, KCl çözeltilerinde sıcaklığın artması potasyum iyonunun taşıma sayısını azaltmakta ve 0,5 değerinden uzaklaştırmaktadır. Dizelge 3.4'te çeşitli elektrolitlerin artı iyonlarının değişik sıcaklıklardaki taşıma sayıları verilmiştir.

Derişim ve sıcaklıktan başka, kullanılan çözücünün de taşıma sayılarını etkilediği görülmektedir. Aynı bir elektrolit farklı çözücülerde çözülür ve artı (veya eksi) iyonun taşıma sayısı belirlenirse farklı değerler elde edilmektedir. Bu farkın, artı ve eksi iyonların tutabildikleri çözücü molekülü sayısının çözücü değişikçe farklı oranda değişmesinden kaynaklandığı sanılıyor. Örneğin, NaCl'yi suda, etil alkolde ve asetonda çözerek artı iyonun taşıma sayısı belirlenirse, 0,402, 0,471 ve 0,397 değerleri elde edilmektedir. Demek ki, sodyum iyonunun (ve klorür iyonunun) sudaki, etil alkoldeki ve asetondaki solvasyon sayıları farklı oranda değişmektedir.

SORULAR 3.3

1. İyon ögesi ne demektir? Açıklayınız.
2. Eksi taşıma sayısı olur mu? Açıklayınız.
3. Karmaşık iyon oluşumu dışında nedenlerle taşıma sayısı derişimle değişir mi? Nasıl?
4. Solvasyon, hidrasyon ne demektir? Açıklayınız.
5. Lityum, sodyum ve potasyum iyonlarının aynı anyonlu çözeltilerindeki taşıma sayıları hangi sırayla artar? Niçin?



ŞEKİL 3.5 Elektrolitik bir iletkenin öz iletkenliği, 1 m aralıklı iki levhanın arasında bulunan 1 m^3 çözeltinin iletkenliğidir.

- 6 Taşıma sayısı sıcaklıkla nasıl değişir?
7 Taşıma sayısı çözücünün cinsine bağlı mıdır? Nasıl?

~~49'den Buraya Kadar Atıldı.~~

3.4 ELEKTROLİTİK İLETKENLERİN ÖZ İLETKENLİĞİ

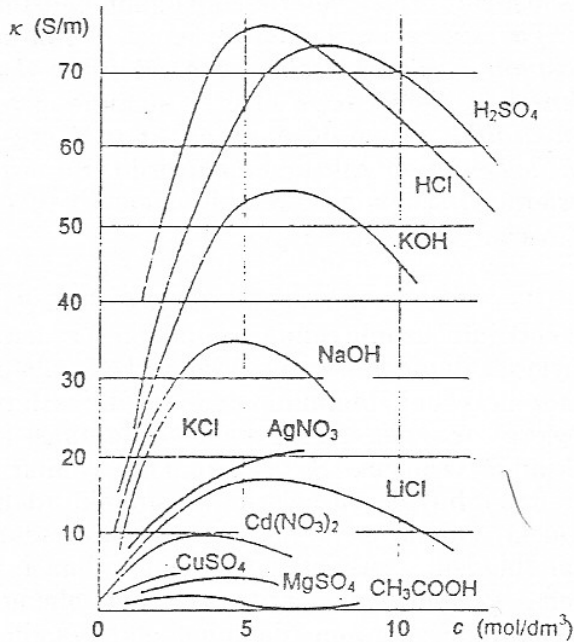
Kesim 2.7'de öz iletkenliği (κ) tanımlamış ve bu kavramı bazı değişikliklerle elektrolitik iletkenler için de kullanabileceğimizi belirtmiştik. Öz iletkenliği, kesit alanı 1 m^2 ve boyu 1 m olan bir iletkenin iletkenliği olarak tanımlamıştık. Ama elektrolitik iletkenler genellikle sıvı haldedir. Sıvıları kesit alanı ve boyu belli bir hale nasıl getireceğiz? Bu nedenle, ~~birbirinden 1 m aralıklı düzgün iki metalik iletkenin arasında bulunan çözeltinin 1 m^3 'ünün gösterdiği iletkenlik öz iletkenlik~~ olarak tanımlanıyor. Bu 1 m^3 'lük hacmin, metal levhaların kenarlarından uzak olması gereklidir (Şekil 3.5).

Dizelge 3.5'te çeşitli elektrolitik iletkenlerin öz iletkenlikleri ve öz dirençleri sıralanmıştır. Bu değerleri Dizelge 2.1'de verilen değerlerle karşılaştırsak, en iyi elektrolitik iletkenlerin direncinin bile metalik iletkenlerin en kötüsünden yüzlerce defa büyük olduğunu görürüz. Öte yandan, en kötü elektrolitik iletkenin direnci bile, yalıtkan olarak bilinen maddelerin direncinden milyarlarca defa daha küçüktür. Bu bakımdan elektrolitik iletkenler metalik iletkenlerden ayrı bir iletken grubu oluşturur.

DİZELGE 3.5 Bazı elektrolitik iletkenlerin öz iletkenlikleri ve öz dirençleri.

İLETKEN	$t^{\circ}\text{C}$	κ (S/m)	ρ ($\Omega\text{ m}$)
NaCl (s)	750	340	$2,94 \times 10^{-3}$
α -AgI (k)	150	133	$7,52 \times 10^{-3}$
AgNO ₃ (s)	209	65	$1,54 \times 10^{-2}$
H ₂ SO ₄ (aq) (%30'luk)	18	74,0	$1,35 \times 10^{-2}$
KCl (aq) (1 N)	18	9,79	0,102
KCl (aq) (0,1 N)	18	1,12	0,893
KCl (aq) (0,01 N)	18	0,122	8,20
C ₂ H ₅ OH	18	$3,0 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^3$
H ₂ O	18	$4,3 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^5$

Dizelge 3.5'te KCl için verilen değerler incelenirse, öz iletkenliğin derişime çok bağı olduğı görülür. [Demek ki, öz iletkenlik kavramı elektrolitik iletkenleri birbiriyle karşılaştırmak için yeterli değildir. Bu nedenle başka bir iletkenlik kavramı daha geliştirilmiştir (Kesim 3.5).] Öz iletkenliğin derişimle değışimi önceleri bir artış şeklinde görülür (Şekil 3.6). Normal olarak böyle olması beklenir de. Derişim artınca birim hacimdeki iyon sayısı

**ŞEKİL 3.6** Çeşitli elektrolitik iletkenlerin öz iletkenliklerinin derişimle değışimi.

artacağına göre öz iletkenliğin de artması doğaldır. Ama, derişim daha fazla artınca, öz iletkenliğin bir maksimumdan geçerek azalmaya başladığı görülüyor. (Bunun nedenini Kesim 3.7'de göreceğiz.) Şekil 3.6'daki gibi eğrilerden, endüstride, belirli koşullarda en iyi iletken olan elektroliti seçmek ve böylece elektrik enerjisi harcamalarını azaltmak için de yararlanılmaktadır.

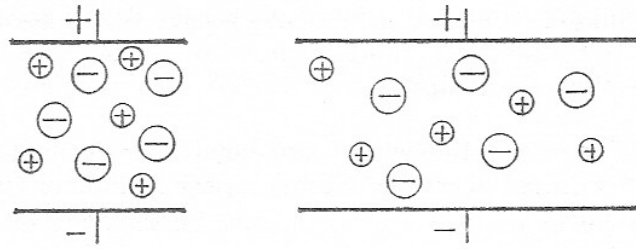
SORULAR 3.4

- 1 Bir elektrolitik iletkenin öz iletkenliği nasıl tanımlanır?
- 2 Elektrolitik iletkenlerin dirençleri ile metalik iletkenlerin ve yalıtkanların dirençlerini karşılaştırınız.
- 3 Öz iletkenlik derişimle niçin ve nasıl değişir?

3.5 EŞDEĞER İLETKENLİK

Geçen kesimde öz iletkenlik (veya öz direnç) kavramının elektrolitik iletkenleri karşılaştırmak için yeterli olmadığını belirtmiş ve bu nedenle yeni bir kavram geliştirildiğini söylemiştik. *1 m aralıklı iki koşt yüzey arasında 1 eş-g elektrolit içeren çözeltinin iletkenliğine eşdeğer iletkenlik* A denir. (Cgs birim sistemine göre eşdeğer iletkenlik, *1 cm aralıklı iki koşt yüzey arasında 1 eş-g elektrolit içeren çözeltinin iletkenliği* olarak tanımlanıyordu. Bu sisteme göre belirlenen değerlerle SI sistemine göre belirlenen değerler arasında şöyle bir bağıntı vardır: $A_{(SI)} = 10^{-4} A_{(cgs)}$.)

Eşdeğer iletkenliğin tanımında koşt yüzeylerin arasındaki uzaklığın, yani iletkenin uzunluğunun saptandığı (öz iletkenlikteki gibi), ama yüzeylerin alanından, yani iletkenin kesit alanından hiç söz edilmediği (öz iletkenlik tanımının tersine) dikkatinizi çekmiş olmalıdır. Yüzeylerin arasında 1 eş-g madde bulunması koşulu bu açığı kapatmaktadır. Örneğin, Şekil 3.7a'daki iyonların sayısı, Şekil 3.7b'deki daha büyük yüzeylerin arasındaki (daha küçük derişimli çözeltideki) iyonların sayısına eşittir. İyon sayıları aynı olduğu için iki haldeki iletkenliklerin aynı olması beklenir. Çözeltilerin hacmi ve dolayısıyla derişimleri aynı olmadığı halde böyle olacağı düşünülür ve tanım da buna göre yapılmıştır. Bu tanıma göre, eşdeğer iletkenlik ancak iyonların türü değişirse değişecektir. Ama deneyler, iyonların türü aynı kalsa da, eşdeğer



ŞEKİL 3.7 Eşdeğer iletkenlik iletkenin kesitine bağlı değildir.

iletkenliğin derişime bağlı olarak biraz değiştiğini göstermektedir. Bunun nedenini Kesim 3.7'de göreceğiz. Yine de, ideal bir iyon çözeltisinde, levhaların yüzey büyüklüğünün eşdeğer iletkenliği etkilemeyeceğini söyleyebiliriz.

Eşdeğer iletkenliği matematiksel olarak öz iletkenliğe bağlayabiliriz. Öz iletkenlik, boyu 1m, kesit alanı 1m² olan, ama derişimi herhangi bir c (N) değerinde olabilen bir çözeltinin iletkenliğidir. Derişimi c olan 1 m³ çözeltide 1000c eş-g elektrolit bulunur. 1000c eş-g/dm³ derişimdeki çözeltinin iletkenliği κ kadar oluyorsa, 1 eş-g/dm³ derişimdeki çözeltinin iletkenliği Λ kadar olur:

$$\Lambda = \kappa / 1000c$$

$$\Lambda = \kappa / 1000c$$

(3.5)

Eğer çözeltinin derişimini eş-g/m³ cinsinden ($C = 1000c$) ifade edersek, (3.5) bağıntısını daha basit olarak,

$$\Lambda = \kappa / C$$

$$\Lambda = \kappa / C$$

(3.6)

biçiminde de yazabiliriz. Bu bağıntıya göre, eşdeğer iletkenliğin birimi,

$$\Lambda = S \text{ m}^{-1} / \text{eş-g m}^{-3} = S \text{ m}^2 / \text{eş-g}$$

$$S / \frac{\text{eş-g}}{\text{m}^3} = S \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{eş-g}} = S \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{eş-g}}$$

olur. (Cgs sistemine göre eşdeğer iletkenliğin birimi S cm²/eş-g'dır.)

(3.6) bağıntısından eşdeğer iletkenliği hesaplayabilmek için, çözeltinin derişimini ve o derişimdeki öz iletkenliğini bilmek gerekir.

Öz iletkenliğin yerine (2.4) bağıntısıyla verilen değeri koyarsak,

$$\Lambda = \ell / R a C = (\ell / a) (1 / RC) \quad (3.7)$$

eşitliğini elde ederiz. Bu eşitliğe göre, boyu ve kesit alanı bilinen bir çözeltinin yalnızca direncini ölçerek eşdeğer iletkenliğini kolayca hesaplayabiliriz.

Çözeltinin boyu ve kesit alanı, çözeltiyi sınırlayan metalik iletkenlerin arasındaki uzaklığa, ve bu iletkenlerin yüz yüze bakan alanlarına karşılıktır. İletkenlik belirlenmesinde kullanılan ve iletkenlik kabı denilen kaplarda (Şekil 3.8) çözeltiyi sınırlayan levhaların alanı ve aralığı sabit tutulur. Böyle olunca ℓ / a oranı her kap için belirli bir değerde olur. Bu orana *kap sabiti k* denir:

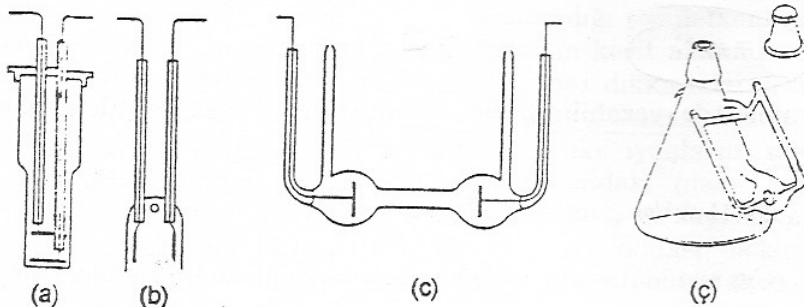
$$k = \ell / a. \quad (3.8)$$

Kap sabitinin biriminin m^{-1} olacağı açıktır. $\ell / a = k$ olarak tanımlanınca, öz iletkenlik için,

$$\kappa = k / R \quad (3.9)$$

ve eşdeğer iletkenlik için,

$$\Lambda = k / RC \quad (3.10)$$



ŞEKİL 3.8 Çeşitli biçimlerde iletkenlik kapları

bağıntıları yazılabilir. Elimizdeki kabın sabitini biliyorsak, içine derişimini bildiğimiz bir çözeltiyi koyup direncini ölçer ve çözeltinin eşdeğer iletkenliğini (3.10) bağıntısından kolayca hesaplayabiliriz.

Kap sabitini nasıl bileceğiz? İlk akla gelen şey, levhaların arasındaki uzaklığı ölçerek ve levhaların yüzey alanını belirleyerek ℓ/a oranını hesaplamaktır. Ama ölçmeler her zaman yeterli incelikle yapılamaz. İki levhayı tam olarak karşı karşıya gelecek ve aralarındaki uzaklık her yerde aynı olacak şekilde yerleştirmek de çok zordur. Bu nedenle, önce kabı öz iletkenliği bilinen bir çözelti ile doldurup direncini ölçerek, kap sabitini (3.9) bağıntısından hesaplamak yoluna gidilir. Kap sabiti böylece bulunduktan sonra eşdeğer iletkenliği belirlemek yalnızca bir direnç ölçme sorununa indirgenmiş olur. İletkenlik kabı derişimi bilinen çözeltiyle doldurulup direnci ölçülür ve (3.10) bağıntısından eşdeğer iletkenlik hesaplanır.

Peki, kap sabitini belirlemek için kullanacağımız çözeltinin öz iletkenliğini nereden biliyoruz? Kuşkusuz, bunun için, çok özenle hazırlanmış, ℓ 'yi ve a 'yı çok dikkatle belirleyerek kap sabiti hesaplanmış iletkenlik kapları kullanmak gerekir. Bu kaplar bir kere yapıp belli çözeltilerin öz iletkenlikleri belirlenir. Bu çözeltiler, artık, öz iletkenliği çok incelikli olarak bilinen standart çözelti olarak kullanılır. Dizelge 3.6'da çeşitli derişimlerdeki standart KCl çözeltilerinin çeşitli sıcaklıklardaki öz iletkenlikleri verilmiştir.

Gerek Dizelge 3.6'da verilen öz iletkenliklerin, gerekse herhangi başka bir çözeltinin deneyle belirleyeceğimiz öz iletkenliğinin, çözünen maddenin öz iletkenliği ile çözücünün öz iletkenliğinin toplamı olduğu açıktır. Örneğin, en çok kullanılan

DİZELGE 3.6 Standart KCl çözeltilerinin öz iletkenlikleri.

Derişim (c)		Öz iletkenlik κ (S/m)		
~mol/dm ³	g/1000 g su	0°C	18°C	25°C
1,00	74,3828	6,543	9,8201	11,733
0,10	7,43334	0,71543	1,11919	1,2886
0,01	0,746558	0,077512	0,122269	0,14127

çözücü olan su, içinde çözünmüş bulunan karbon dioksit nedeniyle az da olsa iletkenidir. Suyun bu iletkenliği çözünmüş olan elektrolitin iletkenliğine eklenmektedir. Eğer toplam iletkenlik suyunkine göre çok büyükse, suyun iletkenliği yok sayılabilir ve deneyde belirlenen öz iletkenlik elektrolitin öz iletkenliği olarak kabul edilebilir. Ama çözeltinin toplam iletkenliği suyunkine yakın bir değerde ise, elektrolitin kendi öz iletkenliğini bulmak için toplam iletkenlikten suyunkini çıkarmak gerekir. Suyun 18°C 'de sahip olduğu öz iletkenlik, Dizelge 3.5'te de belirtildiği gibi, $4,3 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ kadardır.

Şimdi biraz da, eşdeğer iletkenliğini veya öz iletkenliğini belirleyeceğimiz çözeltinin direncini nasıl bulacağımızı görelim. Kesim 2.5'te Wheatstone köprüsünü anlatırken, bu düzeneğin bazı önlemler alınarak iyonlu çözeltilerin direncini belirlemekte de kullanılabileceğini söylemiştik. Bu amaçla kullanılacak köprüde $\sim 1000 \text{ Hz}$ frekanslı alternatif akım verebilen bir osilatörden yararlanılması gereklidir. Yüksek frekanslı alternatif akım kullanılmasının nedeni elektrotlardaki kutuplanmayı ve deney sırasında çözeltinin direncinin değişmesini engellemektir. Sıfır noktasını gösterecek ampermetrenin de bu kadar yüksek frekanslı alternatif akımla çalışabilecek bir galvanometreyle veya bir telefon kulaklığı ile değiştirilmesi gerekir. (1000 Hz frekanslı titreşim kulaklıkta algılanabilen bir ses verir. Bu ses yok oluncaya kadar veya şiddeti çok azalınca kadar ayarlama yapılabilir.) Bunların dışında, direnç belirleme işlemi Kesim 2.5'te anlatıldığı gibi yapılır.

ÖRNEKLER

- 1 1 dm^3 'ünde $0,100 \text{ eş-g KCl}$ bulunan bir potasyum klorür çözeltisiyle doldurulmuş iletkenlik kabının direnci Wheatstone köprüsüyle $3468,9 \Omega$ olarak belirlenmiştir. (Bu çözeltinin öz iletkenliği 25°C 'de $1,2886 \text{ S/m}$ kadardır.) Aynı iletkenlik kabına başka bir elektrolitin $0,100 \text{ N}$ çözeltisi dolduruluyor ve bu çözeltinin direnci $4573,4 \Omega$ olarak belirleniyor.

(a) Kap sabitini,

(b) İkinci elektrolitin verilen derişimdeki eşdeğer iletkenliğini hesaplayınız.

(a) (3.9) bağıntısından,

$$k = 1,2886 \times 3468,9 = 4470,0 \text{ m}^{-1}.$$

(b) (3.10) bağıntısından,

$$\Lambda = 4470,0/4573,4 \times 0,100 \times 10^3 = 0,00977 \text{ S m}^2.$$

- 2 (a) 0,010 N CuSO₄ çözeltisiyle doldurulan bir iletkenlik kabındaki daire biçimli koşut levhaların çapları 5,0 cm, aralarındaki uzaklık ise 10,0 cm'dir. Deneyin sonunda çözeltinin eşdeğer iletkenliği 0,00831 S m² olarak belirlenmiştir. Köprüde belirlenmiş olan direnç ne kadardır?
- (b) Aynı iletkenlik kabı, eşdeğer iletkenliği 0,005094 S m² olarak bilinen 0,10 N CuSO₄ çözeltisi ile doldurulmuş olsaydı köprüde kaç ohm'luk bir direnç belirlenecekti?
- (c) (b)'deki derişim (a)'dakinin 10 katı olduğuna göre, iletkenliğin 10 kat artması, yani direncin 10 kat azalması beklenirdi. Bulduğunuz sonuçlar bu düşüncüyü doğruluyor mu? Bu durumu nasıl açıklayabilirsiniz?

(a) (3.7) bağıntısından,

$$R = 10,0 \times 10^{-2} / [0,00831 \times 0,010 \times 10^3 \times 3,14 (2,5 \times 10^{-2})^2] = 614 \Omega.$$

(b) $R = 10,0 \times 10^{-2} / [0,005094 \times 0,10 \times 10^3 \times 3,14 (2,5 \times 10^{-2})^2] = 100 \Omega.$

(c) Hesaplara göre, (b)'deki direnç 10 defa değil 6,14 defa azalıyor.

Direnç beklediği kadar azalmıyor ve dolayısıyla iletkenlik beklediği kadar artmıyor. Yani, iyon sayısı 10 kat olduğu halde iletilen yük 10 kat olmuyor. Buna neden olarak, derişim arttıkça birbirine yaklaşan iyonların birbirini gitgide daha çok etkilediğini düşünebiliriz.

SORULAR-SORUNLAR 3.5

- 1 Eşdeğer iletkenlik nedir? Böyle bir kavram niçin tanımlanmıştır?
- 2 Eşdeğer iletkenliği öz iletkenliğe bağlayan matematiksel ifadeyi çıkarınız.
- 3 İletkenlik kabı nedir? Örnekleyiniz. Kap sabiti ne demektir? Nasıl belirlenir? Neden?
- 4 Eşdeğer iletkenlik deneyi nasıl belirlenir?
- 5 İletkenlik ölçmelerinde, çözücünün iletkenliği niçin ve nasıl hesaba katılır?
- 6 Elektrolitik iletkenlerin dirençleri nasıl ölçülür?
- 7 Kap sabiti 248,5 m⁻¹ olan bir iletkenlik kabı, eşdeğer iletkenliği 0,01413 S m² olan 0,0100 N KCl çözeltisiyle dolduruluyor. Çözeltinin direnci kaç ohm olacaktır?
- 8 Bir iletkenlik kabındaki koşut metal levhaların her birinin yüzey alanı 1,25 cm², levhaların arasındaki uzaklık ise 10,50 cm'dir. Kap bir elektrolit çözeltisiyle dolduruluyor ve direnci 1996 Ω olarak belirleniyor.

- (a) Kap sabitini,
(b) Çözeltinin öz iletkenliğini hesaplayınız.
- 9 Bir iletkenlik kabı öz iletkenliği $0,2767 \text{ S m}^{-1}$ olan $0,0200 \text{ N KCl}$ çözeltisiyle dolduruluyor ve direnci 4364Ω olarak belirleniyor.
(a) Kap sabitini hesaplayınız.
(b) Bu kapta direnci 3050Ω olarak belirlenen bir çözeltinin öz direnci ne kadardır?
- 10 Kütlece %5'lik HCl çözeltisinin öz iletkenliği $39,48 \text{ S/m}$ kadardır. Bu çözeltinin eşdeğer iletkenliğini hesaplayınız. (Kütlece %5'lik HCl çözeltisinin 18°C 'deki öz kütlesi $1,022 \text{ g/cm}^3$ tür.)
- 11 Bir iletkenlik kabında, her biri $2,0 \text{ cm} \times 3,0 \text{ cm}$ boyutunda olan iki metal levha $3,0 \text{ cm}$ aralıkla boşluk olarak yerleştirilmiştir. Bu kap, öz direnci $0,15 \Omega \text{ m}$ olan AgNO_3 çözeltisiyle dolduruluyor ve direnci belirleniyor. Bu direnç ne kadardır?
- 12 $0,100 \text{ N KCl}$ çözeltisinin 25°C 'deki öz iletkenliği $1,289 \text{ S/m}$ kadardır. Bu çözeltinin bir iletkenlik kabındaki direnci $33,35 \Omega$ olarak belirlenmiştir. Kap sabitini hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

- | | |
|--|---|
| 7 1759Ω . | 10 $0,0282 \text{ S m}^2$. |
| 8 (a) 840 m^{-1} ; (b) $0,421 \text{ S/m}$. | 11 $0,075 \Omega$ $2,5-2$ |
| 9 (a) 1208 m^{-1} ; (b) $2,525 \Omega \text{ m}$. | 12 $43,00 \text{ m}^{-1}$. |

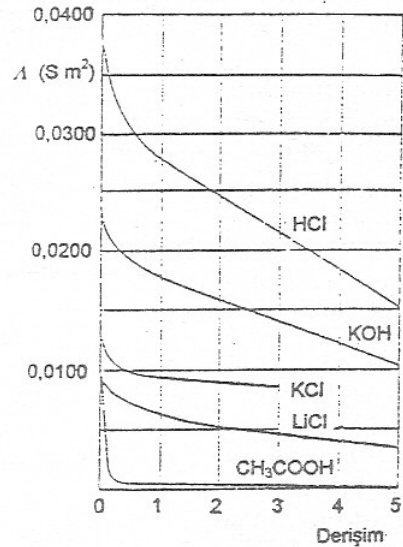
3.6 İLETKENLİK VERİLERİNDEN ÇIKARILAN SONUÇLAR

Elektrolitik iletkenlerin öz iletkenliği, Kesim 3.4'te gördüğümüz gibi, derişimle değişmektedir. Derişimin artması birim hacimde bulunan iyonların sayısının artmasına ve dolayısıyla öz iletkenliğin büyümesine neden olur. Zaten bu nedenle, elektrolit çözeltileri için, derişime bağlı olmayacağı düşünülen eşdeğer iletkenlik kavramı tanımlanmıştır. Ama, aynı bir elektrolitin çeşitli derişimlerdeki eşdeğer iletkenlikleri belirlenirse, eşdeğer iletkenliğin de derişimle biraz değiştiği, fakat öz iletkenliğin tersine, derişim arttıkça küçüldüğü görülür. Dizelge 3.7'de verilen değerler bu durumu açıkça gösteriyor. Bu veriler grafiğe geçirilirse eşdeğer iletkenliğin derişime bağlı olarak nasıl değiştiği daha iyi anlaşılır. Şekil 3.9'da, dizelgede verilenden çok daha geniş bir derişim aralığında, bazı

DİZELGE 3.7 Bazı elektrolit çözeltilerinin 25 °C'deki eşdeğer iletkenlikleri ($S m^2$).

Elektrolit	Derişim (N)						
	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
HCl	0,04227	0,04214	0,04158	0,04120	0,04071	0,03991	0,03913
NaOH	0,02456	0,02447	0,02408	0,02380	0,0233	0,0227	0,0221
KCl	0,01478	0,01470	0,01436	0,01413	0,01383	0,01334	0,01290
AgNO ₃	0,01314	0,01305	0,01272	0,01248	0,01214	0,01152	0,01091
NaI	0,01254	0,01243	0,01213	0,01192	0,01167	0,01128	0,01088
NaCl	0,01245	0,01237	0,01206	0,01185	0,01158	0,01111	0,01067
BaCl ₂ (1/2)	0,01360	0,01343	0,01280	0,01239	0,01191	0,01115	0,01052
LaCl ₃ (1/3)	0,01396	0,01370	0,01275	0,01218	0,01153	0,01092	0,00991
K ₄ Fe(CN) ₆ (1/4)	-	0,01672	0,01460	0,01348	0,01228	0,01077	0,00979
LiCl	0,01132	0,01124	0,01094	0,01073	0,01047	0,01001	0,00959
CH ₃ COONa	0,00892	0,00885	0,00857	0,00838	0,00812	0,00769	0,00728
NiSO ₄ (1/2)	0,01187	0,01131	0,00932	0,00827	0,00723	0,00592	0,00508
CH ₃ COOH	-	0,00486	0,00228	0,00162	0,00116	0,00074	0,00058

elektrolitlerin eşdeğer iletkenliklerinin derişimle nasıl değiştiği gösterilmiştir. Öbür elektrolitler için çizilecek eğriler de şekildekilerin arasına düşer. Açıkça görüldüğü gibi, derişimin artmasıyla eşdeğer iletkenlik önce hızla, sonra daha az eğimli olarak azalmaktadır. HCl ve KOH için verilen eğrilerin birbirine çok benzediği, KCl ve LiCl için verilen eğrilerin ise ilk iki eğriye benzemekle birlikte onlardan farklı bir sınıf oluşturduğu (ilk azalıştan sonra eğim çok küçülüyor) dikkati çekiyor. Asetik asit için verilen eğri ise, ilk düşüşten sonra azalış hızının çok küçülmesi bakımından KCl ve LiCl eğrilerine çok benzemektedir, fakat ilk düşüşün çok hızlı ve büyük olması bakımından onlardan ayrılmaktadır. İlk iki eğri, kuvvetli asit ve kuvvetli baz olarak bilinen elektrolitlere aittir. Sonraki iki eğri, kuvvetli elektrolit de denilen, gerçek

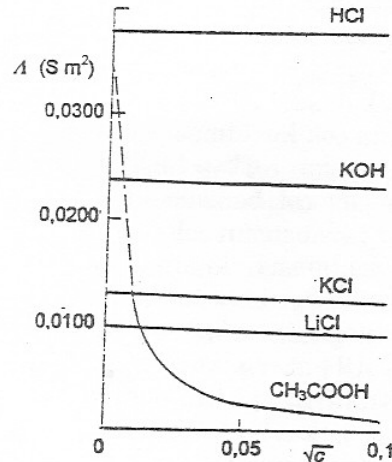


ŞEKİL 3.9 Çeşitli elektrolitlerin eşdeğer iletkenliklerinin derişimle değişimi.

elektrolitlere aittir. Sonuncu eğri ise, bir potansiyel elektrolit olan (zayıf elektrolit olarak da adlandırılan) asetik aside aittir. Kuşkusuz, bütün elektrolitleri bu üç sınıfa sokmak ve kesin bir kuvvetli-zayıf ayrımı yapmak olanağı yoktur. Diğer elektrolitler için çizilecek eğriler Şekil 3.9'daki eğrilerin arasına düşer ve dolayısıyla kuvvetli-zayıf elektrolit ayrımı ortadan kalkar. Mn, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, vb gibi geçiş metallerinin sülfat asidiyle ve diğer iki protonlu asitlerle verdiği tuzlar, kuvvetli ile zayıf arası davranışlar gösterir.

Eğer, eşdeğer iletkenlikler derişimin kareköküne karşı grafiğe geçirilirse daha anlamlı bir düzenlilik ortaya çıkar (Şekil 3.10). Şekilde verilen bazı elektrolitlerde ilk azalış bölgesinde bütünüyle doğrusal hafif bir azalma varken asetik asidin eşdeğer iletkenliği yine büyük bir düşüş göstermektedir. Demek ki, bazı elektrolitlerde (gerçek elektrolitlerde) eşdeğer iletkenlik derişimin kareköküne doğrusal olarak bağlıdır. (Bu bağıntının kuramsal temellerini gelecek kesimde göreceğiz.) Bazı elektrolitlerde (potansiyel elektrolitlerde) ise böyle bir bağıntı yoktur. (HCl, kutuplu ortaklaşa bağa sahip potansiyel bir elektrolittir. Öyle olduğu halde, bağın kutuplu olması, molekülün kolay iyonlaşmasına ve bu elektrolitin bir gerçek elektrolit gibi davranmasına neden olur.)

Elektrolitleri kuvvetli ve zayıf olarak sınıflandırmanın başka bir sakıncası daha bulunmaktadır. İletkenlik davranışları yalnızca çözünen maddeye değil, onu çözen çözücüye de bağlı olarak değişir. Su yerine başka bir çözücü kullanıldığı zaman, suyun içinde kuvvetli olan (yani büyük bir iletkenlik gösteren) bir elektrolit bu yeni çözücünün içinde zayıf elektrolit davranışı



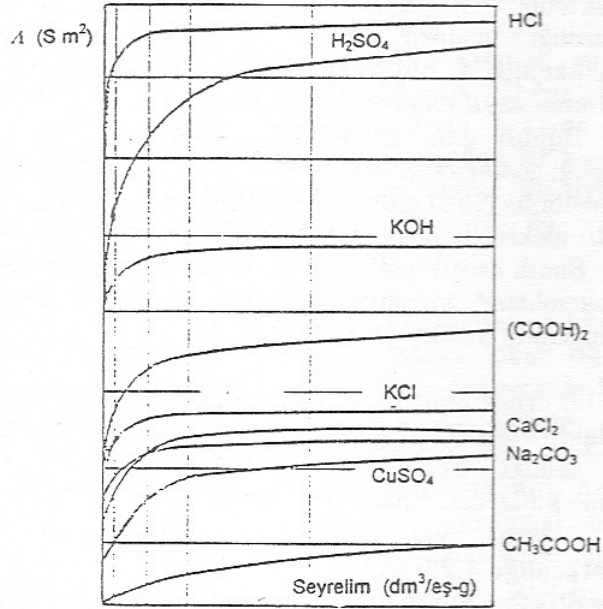
ŞEKİL 3.10 Bazı elektrolitler için, ($c^{1/2}$; Λ) ilişkisini gösteren grafik.

gösterebilmektedir. Örneğin, sodyum klorür suda çözülürse kuvvetli elektrolit özeliği gösterir. Bu çözeltide iyonlar çok boldur; dolayısıyla iletkenlik de büyük olur. Aynı sodyum klorür su yerine alkolde çözülürse zayıf elektrolit özeliği gösterir (serbest iyon sayısı çok azalır). Bunun gibi, suda çözölmüş olan asetik asit zayıf elektrolit özeliği gösterirken, sıvı amonyakta çözölen aynı asetik asit tıpkı suda çözölmüş NaCl gibi iletkenliğı yüksek çözelti oluşturur. Yani kuvvetli elektrolit davranışı gösterir. (Bunun nedeni üzerinde düşününüz.) Şimdi asetik asit için "suda zayıf, ama sıvı amonyakta kuvvetli elektrolittir" mi diyeceğiz? Ya alkolde nasıldır? Eterde nasıldır? Dioksanda nasıldır?

Başka bir örnek olarak, tetraizoamilamonyum nitrat'ın sudaki ve dioksandaki çözeltilerini gösterebiliriz. Bir gerçek elektrolit olan bu tuzun sudaki 5×10^{-4} N çözeltisinin eşdeğer iletkenliğı 0,00851 S m² kadardır. Yani, orta derecede kuvvetli bir elektrolit çözeltisidir. Oysa aynı elektrolitin dioksandaki çözeltisinin eşdeğer iletkenliğı $1,29 \times 10^{-8}$ S m² kadardır. Yani çok zayıf bir elektrolit çözeltisidir. Şimdi bu tuz zayıf bir elektrolit midir, kuvvetli bir elektrolit midir? Ne zayıf elektrolittir, ne de kuvvetli elektrolittir. Çeşitli çözücülerde zayıf veya kuvvetli *elektrolit çözeltileri* verebilen bir gerçek elektrolittir. Elektrolitleri sınıflandırırken, yapılan sınıflandırmanın doğrudan ve yalnızca maddenin yapısına bağı olmasına dikkat edilmelidir. Sınıflandırma çözücünün cinsine de bağı oluyorsa işin içinden çıkılmaz. Bu nedenle, elektrolit olan maddeleri kuvvetli veya zayıf olarak sınıflandırmak yerine, gerçek ve potansiyel elektrolit olarak sınıflandırmak çok daha doğrudur. Kuvvetli ve zayıf sözcükleri, ancak, çözücünün de işe karıştığı durumlarda, bir elektrolit çözeltisinden söz edilirken kullanılabilir.

Şekil 3.9 ve 3.10'da göze çarpan bir nokta, bütün elektrolitlerin eşdeğer iletkenliklerinin, derişim sıfıra yaklaştıkça sonsuza değil, belirli bir değere doğru yaklaşmasıdır. Bu durum, $1/c$ 'ye (yani *seyrelim*'e) karşı çizilmiş eşdeğer iletkenlik eğrilerinde çok daha açık bir biçimde görölebilir (Şekil 3.11).

Derişimin sıfır olduğı haldeki eşdeğer iletkenliğın deneyle belirlenemeyeceğı açıktır. Ama, aynı bir elektrolitin çeşitli derişimlerdeki çözeltilerinin eşdeğer iletkenliklerini Şekil 3.10'daki



ŞEKİL 3.11 Eşdeğer iletkenliğin seyrelimle nasıl değiştiğini gösteren grafik.

gibi bir grafiğe geçirip, elde edilen eğriyi uzatarak, eşdeğer iletkenliğin sıfır derişim için alacağı değeri ordinat ekseninden okuyabiliriz. Ekstrapolasyonla bulunan bu uç değer, yani sıfır derişimdeki (sonsuz seyrelimdeki) eşdeğer iletkenlik, Λ_0 (veya Λ_∞) ile gösterilir. Derişim sıfır olunca çözeltide hiç iyon bulunmayacağı, dolayısıyla iletkenliğin sıfır olması gerekeceği düşünülebilir. Ama, eşdeğer iletkenliğin tanımını anımsarsak, Λ_0 'ın ne anlama geldiğini daha iyi kavrayabiliriz. Eşdeğer iletkenliği, 1 m aralıklı koşut iki düzlem arasında 1 eş-g elektrolit bulunduğu zamanki iletkenlik olarak tanımlamıştık. Düzlemleri gitgide büyüttüğümüzü düşünelim. Çözeltideki 1 eş-g elektrolit bu düzlemlerin arasına yayılınca derişim azalacaktır. Fakat elektrik yükleri gene aynı sayıda iyon tarafından taşındığı için iletkenlik azalmayacak, tersine, iyonların arasındaki etkileşimler zayıfladığından biraz da artacaktır. Düzlemleri sonsuz olarak büyütürsek derişim sıfır (seyrelim sonsuz) olur. Ama sonsuz büyüklükteki bu iki düzlemin arasında gene 1 eş-g madde vardır. Dolayısıyla iletkenlik sıfır olmaz.

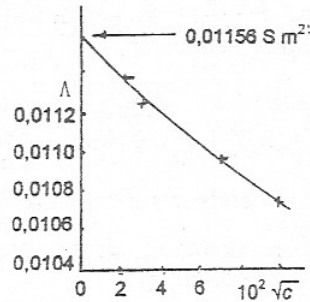
Hatta, artık iyonlar birbirini hiç etkileyemeyecek kadar aralıklı oldukları için eşdeğer iletkenlik de en büyük değerini alır.

ÖRNEKLER

- 1 Aşağıda sıralanan verilerden yararlanarak lityum klorürün sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliğini bulunuz.

c (N)	Λ (Sm ²)
0,0005	0,01135
0,001	0,01124
0,005	0,01094
0,01	0,01073

($c^{1/2}$; Λ) grafiğini çizer ve grafikte ekstrapolasyon yaparak $\Lambda_0 = 0,01156 \text{ S m}^2$ değerini buluruz.



- 2 Öz iletkenliği 25°C'de $0,14088 \text{ S m}^{-1}$ olan KCl çözeltisiyle doldurulmuş bir iletkenlik kabındaki direnç 484,0 ohm olarak belirlenmiştir. Aynı kap, aynı sıcaklıkta, çeşitli derişimlerde NaCl çözeltileriyle doldurulduğu zaman aşağıdaki direnç değerleri elde ediliyor:

c (N)	0,005	0,001	0,002	0,005
R (Ω)	10910	5494	2772	1129.

- (a) Kap sabitini bulunuz.
 (b) Her bir NaCl çözeltisinin eşdeğer iletkenliğini hesaplayınız.
 (c) $\Lambda_0(\text{NaCl})$ 'yi bulunuz.

- (a) (3.9) bağıntısından,

$$k = 0,14088 \times 484,0 = 68,2 \text{ m}^{-1}.$$

- (b) (3.10) bağıntısından,

$$\Lambda_{0,0005} = 68,2 / 10910 \times 0,0005 \times 10^3 = 0,01250 \text{ S m}^2$$

$$\Lambda_{0,001} = 68,2 / 5494 \times 0,001 \times 10^3 = 0,01241 \text{ S m}^2$$

$$\Lambda_{0,002} = 68,2 / 2772 \times 0,002 \times 10^3 = 0,01230 \text{ S m}^2$$

$$\Lambda_{0,005} = 68,2 / 1129 \times 0,005 \times 10^3 = 0,01208 \text{ S m}^2.$$

- (c) Karekök c değerlerine karşı Λ değerleri grafiğe geçirilir ve ekstrapolasyonla $\Lambda_0 = 0,0127 \text{ S m}^2$ olarak bulunur. (Grafiği çiziniz.)

SORULAR-SORUNLAR 3.6

- 1 Elektrolit çözeltilerinin eşdeğer iletkenlikleri derişimle nasıl değişir?
- 2 İletkenliğin derişimle değişme biçimine göre elektrolitler nasıl sınıflandırılmıştır? Açıklayınız.
- 3 Elektrolitleri kuvvetli ve zayıf olarak sınıflandırmanın sakıncaları nelerdir?
- 4 Sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenlik ne demektir? Nasıl belirlenir?
- 5 25°C'de çeşitli derişimlerdeki KCl çözeltilerinin eşdeğer iletkenlikleri aşağıda verilmiştir.

c (N)	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005
Λ (S m ²)	0,01486	0,01479	0,01470	0,01459	0,01435.

KCl'nin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliğini bulunuz.

- 6 Sodyum laktatın çeşitli derişimlerdeki çözeltilerinin eşdeğer iletkenlikleri aşağıda verilmiştir.

c (mol/m ³)	0,1539	0,3472	1,622	4,762
Λ (S m ²)	0,008789	0,008744	0,008580	0,008378.

Sodyum laktatın sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliğini bulunuz.

SORUNLARIN YANITLARI

5 0,01500 S m².

6 0,01210 S m².

3.7 SICAKLIĞIN VE DERİŞİMİN EŞDEĞER İLETKENLİĞE ETKİSİ

Eşdeğer iletkenlik sıcaklık değişmelerinden etkilenir. Oda sıcaklığı dolaylarında bu etkilenme sıcaklıkla artma biçimindedir. Fakat daha yüksek sıcaklıklarda, eşdeğer iletkenliğin bir maksimumdan geçerek azalmaya başladığı görülür. Eşdeğer iletkenlikte sıcaklıkla görülen değişme,

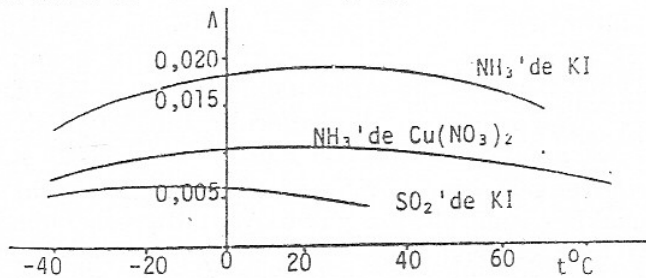
$$\Lambda_t = \Lambda_{25^\circ\text{C}}[1 + \beta(t - 25)] \quad (3.11)$$

şeklinde bir ampirik bağıntıyla anlatılabilmektedir. Bu bağıntıdaki

β sabitine **sıcaklık katsayısı** denir. Katsayının değeri seyreltik çözeltilerde, asitler için 0,016, bazlar için 0,019, tuzlar için ise 0,022 alınabilmektedir.

Şimdi, eşdeğer iletkenliğin sıcaklıktan nasıl etkilendiğini ve niçin bir maksimumdan geçtiğini görelim. Sıcaklık artışı iletkenliği birbirine zıt iki nedenden etkiler. (1) Sıcaklık arttıkça çözücünün akışkanlığı artar ve iyonlar daha serbest hareket edebilir. Dolayısıyla iletkenlik de biraz artar. (2) Sıcaklık arttıkça iyonların termal hareketleri hızlanır. Bu hızlı iyonları elektrik alanı doğrultusunda yönlendirmek zorlaşır. Ayrıca, hızlanan iyonlar birbiriyle daha çok çarpışır ve daha çok iyon çifti oluşturabilir. Dolayısıyla iletkenlikte bir miktar azalma görülür. Bu iki etkenin birbirini yok edecek yönde etkiyecekleri açıktır. Çözeltinin iletkenliğini belirleyen şey bu iki etkenin bileşkesidir. Birinci etken üstün gelirse çözeltinin iletkenliği sıcaklıkla artar. İkinci etken üstün gelirse iletkenlik sıcaklıkla azalır. Düşük sıcaklıklarda birinci etken üstündür. Fakat sıcaklık arttıkça akışkanlığın artış hızı gitgide azalır. Yani, birinci etkenin iletkenliğe etkisi pek artmaz olur. Tersine, ikinci etkenin etkisi sürekli olarak artar. Belirli bir sıcaklıkta birinci ve ikinci etkenler birbirine denk olur. Eşdeğer iletkenlik bu sıcaklıkta en büyüktür. Sıcaklık daha fazla artarsa ikinci etken üstün geleceği için iletkenlik gitgide azalır.

Şekil 3.12'de, sıvı amonyakta potasyum iyodür, sıvı amonyakta bakır(II)nitrat ve sıvı kükürt dioksitte potasyum iyodür çözerek elde edilmiş üç çözeltinin eşdeğer iletkenliklerinin sıcaklıkla nasıl değiştiği gösterilmiştir. Bu çözeltilerinin eşdeğer iletkenlikleri 15, 10 ve -25°C 'de maksimumdan geçiyor.

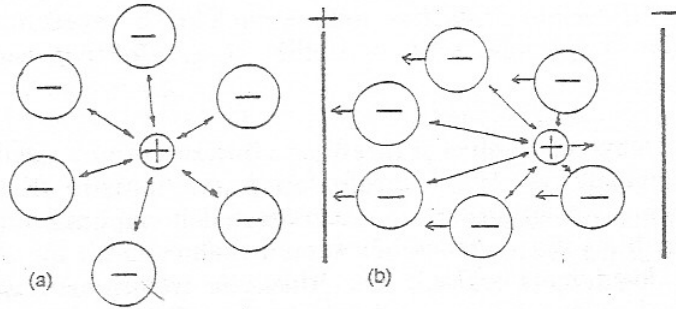


ŞEKİL 3.12 Eşdeğer iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

İletkenliğin en büyük olduğu sıcaklık her elektrolit çözeltisi için farklıdır. Örneğin, sulu bakır sülfat çözeltilerinin eşdeğer iletkenliği 95°C dolayında en büyük olurken, öbür gerçek elektrolitlerin sulu çözeltilerinde en büyük değer daha da yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu nedenle, her zaman karşılaştığımız sıcaklıklarda, sulu elektrolit çözeltilerinin eşdeğer iletkenliğinin sıcaklık arttıkça sürekli olarak artacağını ve bu artışın (3.11) bağıntısıyla hesaplanabileceğini söyleyebiliriz. Genellikle, çözeltideki iyonların değerlikleri ne kadar büyükse, en büyük eşdeğer iletkenlik o kadar düşük sıcaklıkta ve daha belirli olarak görülmektedir. (Bunun nedeni üzerinde düşününüz.)

Simdi, eşdeğer iletkenliği etkileyen öbür etkene, yani derişime geelim. Eşdeğer iletkenliğin derişim azaldıkça arttığını gördük. Derişim artışı da, sıcaklık artışı gibi, iki nedenden etkili olur: (1) Derişim artışı dolayısıyla elektrolitin ayrışması azalacağından çözeltideki serbest iyon sayısı azalır; iletkenlik düşer. (2) Derişim arttıkça iyonların serbest hareket edebilme olanakları ve hızları azalır. Dolayısıyla iletkenlik düşer. Bu iki etken aynı yönde etkili oldukları için, derişim arttıkça eşdeğer iletkenlik bir süre sürekli olarak azalır.

Fakat derişim çok artarsa, daha önce çok önemsiz olan üçüncü bir etken gitgide güçlenmeye başlar. Böylece bir minimumdan geçen iletkenlik yeniden yükselir. Her zaman karşılaştığımız derişimlerde üçüncü etken pek önemli değildir. Bu nedenle, alışılmış derişimlerdeki çözeltilerin eşdeğer iletkenliği, azalan bir hızla da olsa, derişim arttıkça sürekli olarak azalmaktadır. Bu üçüncü etken nedir? Bunun açıklamasını yapmadan önce, derişimdeki artmanın iyonların serbest hareket edebilme olanaklarını ve hızlarını nasıl azalttığını biraz ayrıntılı olarak görelim. İyonlar elektrik yüklü tanecikler olduğuna göre, birbirine yeteri kadar yaklaşan zıt yüklü iki iyon birleşerek nötral bir birim haline gelebilir. Bu birleşmeye engel olan şey iyonların ısısal hareketleridir. Bu rastgele hareketler iyonların arasındaki çekim kuvvetlerini etkisizleştirir ve birleşmelerine engel olur. Derişim arttıkça iyonların arasındaki ortalama uzaklık azalacak, zıt yüklü iyonların arasındaki çekim kuvveti uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak artacaktır. Üstelik, sıcaklık değişmediğinden ısısal hareketlerde bir artış da



ŞEKİL 3.13 (a) Simetrik, (b) asimetrik iyon atmosferi.

olmayacaktır. Öyleyse, rasgele ısısal hareketlerin etkinliği azalacak, zıt yüklü iyonlar birbirinin çevresinde toplanmaya (iyonik bir kristaldeki gibi) başlayacaktır. Demek ki, her iyonu, ters işaretli bir bileşke yüke sahip bir **iyon atmosferi**yle sarılmış gibi düşünebiliriz (Şekil 3.13a).

Cözeltideki iyonlar böylece düzenlenmişken bir elektriksel gerilim uygulanırsa, merkez iyonu bir yana iyon atmosferi öbür yana çekilir ve böylece atmosfer asimetrik hale gelir. Atmosfer simetrik iken merkez iyonu her yandan eşit kuvvetlerle çekilmektedir. Eşit kuvvetler birbirini yok edeceğinden, merkez iyonu üzerine etkiyen toplam kuvvet sıfır olur. Ama atmosfer asimetrik hale gelince, merkez iyonunu atmosferin hareket ettiği yöne doğru çeken kuvvetler öte yana çekenlerden büyük olur. Bu ters çekim merkez iyonunu yavaşlatır. Asimetrik iyon atmosferinden ileri gelen bu etkiye **asimetri etkisi** deniyor (Şekil 3.13b).

Asimetri etkisi iyon atmosferi hareket etmeseydi de görülürdü. Merkez iyonu hareket edince atmosfer biraz geride kalır. İyonun çevresinde yeni bir atmosfer oluşması da biraz zaman isteyeceğine göre eski atmosfer asimetrik hale gelmiş olur. Ama iyon atmosferi de hareketlidir ve bu hareket başka bir engelleme etkisi doğurur. İyon atmosferi merkez iyonuna ters yönde hareket ettiği ve bu hareket sırasında atmosferdeki iyonlar kendilerini çevreleyen su moleküllerini de sürükleyip götürdükleri için, merkez iyonu adeta

akıntıya karşı yüzmek durumunda kalır ve hızı kesilir. Bu olaya, bir koloidal taneciğin elektrik alanı içindeki hareketinin çözücü tarafından engellenmesine benzediği için, *elektroforetik etki* deniyor.

P. Debye ve E. Hückel tarafından öne sürülen bu düşüncelerin doğruluğu 1927'de Wien tarafından kanıtlanmıştır. İletkenliğin azalmasına iyon atmosferinin oluşması neden oluyorsa, bu oluşum herhangi bir yolla engellendiği zaman, daha büyük bir iletkenlik değeri elde edilmesi beklenir. Çözeltideki bir iyonun hızı, uygulanan elektriksel gerilim ile orantılıdır. İyon atmosferinin oluşum hızı ise belirlidir; uygulanan gerilim ile değişmez. Öyleyse, çok yüksek bir gerilim uygulayarak iyonların hareket hızı artırılırsa, iyonlar merkez iyonunun çevresinde atmosfer oluşumu için gereken süre kadar beklemeden hızla geçip gideceğinden, iyon atmosferi bir türlü oluşamaz. Böylece, merkez iyonu, çevresinde bir atmosfer olmadan hareket edeceğinden, gösterebileceği en büyük iletkenliği gösterir. Wien, çözeltiye 200000 V/cm kadar bir gerilim uygulandığı zaman, eşdeğer iletkenliğin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenlik değerine yaklaştığını saptamıştır. (Potansiyel elektrolitlerde Wien olayı daha da belirgin olarak görülmektedir. Bu durum, yüksek gerilim altında elektrolitin daha çok ayrıştığını düşünerek açıklanabilir.)

1928'de P. Debye ve H. Falkenhagen, iyon atmosferinin oluşumunu engelleyecek yerde, asimetrikliği önleyerek de iletkenliğin artırılabilceği düşüncesini ileri sürdüler. Eğer çözeltiye uygulanan gerilim çok yüksek frekanslıysa, iyon atmosferi çok kısa sürelerle bir o yana bir bu yana çekileceğinden simetrisinin bozulmaması gerekir. Dolayısıyla, frekans büyüdükçe iletkenliğin belirli bir sınır değere doğru artması beklenir. Durumun gerçekten böyle olduğu 10^6 Hz'den yüksek frekanslı gerilimler kullanarak çeşitli araştırmacılar tarafından deneyle kanıtlanmıştır.

Debye-Falkenhagen kuramına göre, merkez iyonunun çevresinde asimetrik bir iyon atmosferinin oluşabilmesi için gereken süre θ , saniye cinsinden,

$$\theta = 7,13 \times 10^{-13} / zcA \quad (3.12)$$

bağıntısından hesaplanabilir. Buradaki z , iyon yükünü; c ise derişimi göstermektedir. Eğer uygulanan gerilimin periyodu θ süresine eşit veya daha küçük ise, iyon atmosferi asimetrikleşmeye zaman bulamayacak demektir. 1-1 elektrolitlerin ($z = 1$) 0,001 N derişimli çözeltileri (örneğin eşdeğer iletkenliği 0,01237 S m² olan NaCl çözeltisi) için uygulanacak gerilimin frekansının 10⁷ dolayında (NaCl için 1,74×10⁷ Hz) olması gerektiği kolayca hesaplanabilir. Gerçekten, bu değerden daha büyük frekanslı gerilimler kullanarak yapılan deneylerde eşdeğer iletkenliğin normalden daha büyük olduğu görülmüştür. Kuşkusuz bu deneylerde iyon atmosferi bütünüyle yok olmamakta, yalnızca simetrisinin bozulması önlenmektedir. Böyle olduğu için elektroforetik etki varlığını sürdürür. Bu nedenle, iletkenlik Λ_0 değerine kadar artamaz ama daha küçük bir değere kadar yükselebilir.

Özet olarak, Debye-Falkenhagen etkeni (asimetri etkisi) ve Wien etkeni (elektroforetik etki) denen iki etkenin birlikte etkili olmasının eşdeğer iletkenliğin derişimle azalmasına neden olduğunu söyleyebiliriz. Wien etkeni daha kuvvetlidir. Deneyler, elektroforetik etkinin asimetri etkisinden iki kat kadar büyük olduğunu göstermektedir.

Wien, Debye ve Falkenhagen'ın deneyleri iyon atmosferinin gerçekten var olduğunu kanıtlamış ve elektrolitlerin yapısıyla ilgili elektrostatik kurama bir temel oluşturmıştır. L. Onsager bu düşünceleri geliştirmiş, asimetri etkisini, elektroforetik etkiyi ve iyonların ısısal hareketlerini göz önünde tutarak, 1-1 elektrolitler için,

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{8,20 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 + \frac{82,4}{(DT)^{1/2}} \eta \right] \sqrt{c} \quad (3.13)$$

Her bir karek gerekmez 2.

Değerlikleri 1-1 olar

kuramsal bağıntısını çıkarmıştır. Buradaki D , çözücünün dielektrik sabitini, η ise çözücünün akmaazlığını (poise olarak) göstermektedir. c , eş-g/dm³ cinsinden derişimdir. (Parantez içindeki birinci terimin karekök c ile çarpımı asimetri etkisini, ikinci terimin karekök c ile çarpımı ise elektroforetik etkiyi temsil etmektedir.)

Eğer belirli bir çözücü kullanılıyor ve sıcaklık da sabit tutuluyorsa, D , T ve η sabit olacağından, (3.13) bağıntısı, daha basit olarak,

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A\Lambda_0 + B)\sqrt{c} \quad (3.14)$$

biçiminde yazılabilir. Sıcaklık 25°C alınır, su için $A = 0,229$ ve $B = 60,2$ olmaktadır. Öyleyse, 1-1 elektrolitlerin 25°C 'deki sulu çözeltileri için kuramsal olarak türetilen bağıntı aşağıdaki gibi yazılabilecektir:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0,229\Lambda_0 + 60,2)\sqrt{c}. \quad (3.15)$$

Bu bağıntıya göre, $(c^{1/2}; \Lambda)$ grafiği bir doğru olmalı ve doğrunun kayması Λ_0 'ı vermelidir. Gerçekten, 0,002 N'den daha düşük derişimli çözeltiler için deneyle bulunan A değerleri $c^{1/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilmektedir (Şekil 3.10).

Deney sonuçlarıyla kuramsal veriler arasındaki uygunluk Onsager kuramının temelde doğru olduğunu gösterir. Kesim 3.6'da gördüğümüz, Λ_0 'ın grafik ekstrapolasyonla belirlenmesi yöntemi de bu uygunluğa dayandırılmıştır. 0,002 N'den daha derişik çözeltilerde ise denel ve kuramsal veriler birbirinden gitgide uzaklaşmaktadır. Bunun nedeni Onsager denkleminin çıkarılışında yapılan basitleştirmeler ve yaklaşımlardır. Örneğin, derişim arttıkça iyonların çiftler halinde birleşerek (asosiasyon) nötral birimler haline geleceği bu kuramda hesaba katılmamıştır. Oysa, özellikle derişik çözeltilerde elektrolitin tümü tek tek iyonlara ayrılmış durumda değildir. İyonların kimileri çiftler oluşturmuşlardır. Çözünen elektrolitin *yük taşıyabilen serbest iyonlara ayrılan kesrine ayrışma derecesi* α deniyor. Ayrışma derecesi çözeltilerin derişimine bağlı olarak farklı değerler alır. Bu nicelik de (3.14) denkleminde katılırsa, deney sonuçlarına daha yüksek derişimlerde de uyabilen,

$$\Lambda = \alpha \left[\Lambda_0 - (A\Lambda_0 + B)\sqrt{\alpha c} \right] \quad (3.16)$$

denklemini elde edilir.

Bu denklem, özellikle potansiyel elektrolitlere ve ayrıca, yüksek değerlikli iyonlar içeren gerçek elektrolitlerin küçük dielektrik sabitli çözücülerle yapılmış çözeltilerine iyi uymaktadır (Niçin?). Denklemdaki A , B ve A_0 bilindiğine göre, böyle elektrolitlerin herhangi bir c derişiminde gösterdiği ayrışma derecelerini hesaplamak olanağı vardır. Yalnız, denklem α 'ya göre üçüncü dereceden olduğu için çözümü yaklaşık yöntemlerle yapmak gerekir. Böyle denklemleri çözmek ve yaklaşık kökü adım adım doğru değere yaklaştırmak için kullanılabilecek yöntemlerden birisi kesimin sonunda verilen örneklerde uygulanmıştır.

Potansiyel elektrolitlerde, (3.16) denkleminde köşeli parantez içinde bulunan ikinci terim A_0 'ın yanında yok sayılabilecek kadar küçüktür. Bu nedenle, böyle elektrolitler için, iyi bir yaklaşıklıkla,

$$\alpha = A/A_0 \quad (3.17)$$

yazılabilir. Bu bağıntıdan yararlanarak, potansiyel bir elektrolitin ayrışma derecesini, yaklaşık da olsa, kolayca hesaplayabiliriz. Daha doğru bir değer için ise (3.16) denklemini kullanmak gerekir.

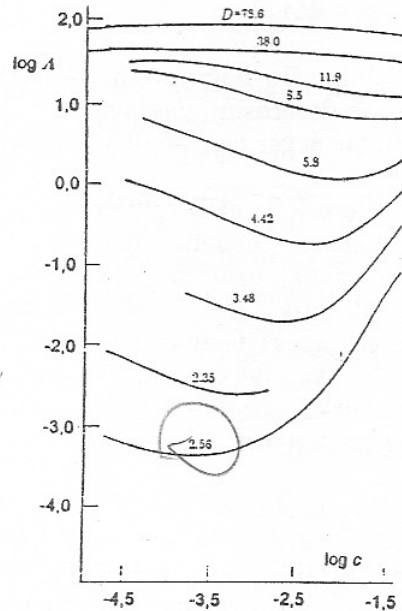
Gerçek elektrolitlerde iletkenliğin derişim arttıkça azalmasının nedeni iyon sayısındaki azalmadan çok iyon hızlarındaki azalma olduğu için (yani, asimetri etkisi ve elektroforetik etki α 'dan daha önemli olduğu için), (3.16) denklemindeki terimlerden herhangi birini yok saymak mümkün değildir ve dolayısıyla A/A_0 oranı α 'ya eşit olmaz. Gerçek elektrolitler söz konusu olunca bu orana ayrışma derecesi değil **iletkenlik oranı** demek gerekir.

Elektrolitlerin çoğunda ayrışma derecesi 1'den küçüktür. Oysa, sözünü ettiğimiz bu elektrolitlerin çoğu gerçek elektrolittir. Yani bunlar katı haldeyken de iyonlar içermektedir. Böyle bileşikler suda çözünce iyonların birbirinden bütünüyle ayrılması, dolayısıyla ayrışma derecesinin 1 olması beklenir. Ayrışma derecesi 1'den küçük olduğuna göre, ayrışma *tam* değil *eksik* olmuş gibi görünmektedir. Bunun nedeni, iyonların bir kısmının, elektrostatik

çekim etkisiyle *iyon çiftleri* oluşturmaktadır.

Zıt yüklü iki iyonun birbirini çekip birleşerek bir iyon çifti oluşturabilmeleri için, iyonların arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin iyonları birbirinden ayırıp rasgele dağıtmaya çalışan termal kuvvetlerden üstün olması gerekir. Termal kuvvetler sıcaklık arttıkça büyüyeceğine göre, sıcaklık arttıkça iyon çifti oluşumunun azalması beklenir. Derişimin artması ise, tersine, iyonların arasındaki uzaklığı küçülteceği ve dolayısıyla elektrostatik kuvveti büyüteceği için, iyon çifti oluşumunu artırır. Sıcaklık da derişim de değişmiyorsa, iyon çifti oluşumu, iyonların büyüklüğüne, yüklerine ve çözücünün dielektrik sabitine bağlı olacaktır. İyon çapı büyüdükçe yüzeydeki yük yoğunluğu küçülecek, coulomb çekimi ve dolayısıyla iyon çifti oluşumu azalacaktır. İyon yükü büyükse çekim büyüyeceğinden iyon çifti oluşumu da artacaktır. Çözücünün dielektrik sabitindeki artma ise, iyonlar arasındaki çekimi perdeleyeceğinden, iyon çifti oluşumunu engelleyecektir.

İyon çifti oluşumu derişimle arttığına göre, derişim arttıkça eşdeğer iletkenliğin gitgide azalması beklenir. Deney sonuçları, iletkenliğin önce gerçekten azaldığını fakat sonra artmaya başladığını gösteriyor. Şekil 3.14'teki denel eğrilerden açıkça görülen bu olay, derişim arttıkça, iyon çiftlerinin *iyon üçüzlerine* ($M^+A^-M^+$ veya $A^-M^+A^-$ biçiminde) dönüşmesiyle açıklanabilir. İyon çiftleri iletken olmadığı halde iyon üçüzleri akımı



ŞEKİL 3.14 Su-dioksan karışımlarıyla yapılan tetraizoamilamonyum nitrat çözeltilerinde eşdeğer iletkenliğin derişimle değişimi.

iletir ve dolayısıyla iletkenliğin yükselmesini sağlar.

Şekil 3.14'te üstteki eğrilerde minimum görülmemesi, yüksek dielektrik sabitli çözücülerin iyon çifti ve üçüzlerinin oluşumunu engellediğinin kanıtıdır. Çözücünün dielektrik sabiti küçükse, büyük derişimlerde iyon çiftleri, daha da büyük derişimlerde iyon üçüzleri oluşmakta ve iletkenlik eğrisi bir minimum göstermektedir.

Yukardan beri anlattığımız nedenlerle gerçek elektrolitlerin dahi ayrışma dereceleri 1'den küçük olabildiğine göre, **iyonlaşma derecesi** diyeğimiz yeni bir kavram tanımlamak ve bunu ayrışma derecesi kavramından ayırmak uygun olur. Bir madde bütünüyle iyonlardan oluşmuşsa iyonlaşmanın tam olduğu, yani iyonlaşma derecesinin 1 olduğu söylenir. Bu maddeyle bir çözelti yapılıncı iyonların bir kısmı çiftler haline geçiyorsa, iyonlaşmanın tam olmasına karşılık ayrışmanın tam olmadığı (eksik olduğu) söylenir. Bu durumda ayrışma derecesi 1'den küçüktür.

Örneğin, alkali ve toprak alkali metallerin halojenür ve nitratları bütünüyle iyonlardan oluşmuş iyon bileşikleridir. Bunların iyonlaşma dereceleri 1'dir. Ama, bu tuzlar özellikle derişik çözeltilerinde iyon çiftleri oluşturduğu için, ayrışma derecesi 1'den küçük olur. Ayrışma tam değil eksiktir. Asetik asit vb gibi potansiyel elektrolitler ise iyonlar değil ortaklaşa bağlı moleküller içerir. Öyleyse, bu maddelerin arı haldeki iyonlaşma derecesi 0'dır. Böyle elektrolitlerin çözeltilerinde tek tük iyonlara karşılık bol miktarda iyonlaşmamış molekül vardır. Demek ki bunların ayrışma derecesi de 1'den küçüktür. Yani böyle elektrolitlerde iyonlaşma da ayrışma da tam değildir.

ÖRNEKLER

- 1 $1,0283 \times 10^{-3}$ N sulu asetik asit çözeltisinin 25°C 'deki eşdeğer iletkenliği $0,004815 \text{ S m}^2$ kadardır. Bu çözeltinin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliği ise $0,03907 \text{ S m}^2$ olarak belirlenmiştir. Asetik asidin verilen derişimdeki ayrışma derecesini (3.17) ve (3.16) bağıntılarından hesaplayarak sonuçları karşılaştırınız.

(3.17) bağıntısından,

$$\alpha = 0,004815/0,03907 = 0,1232$$

bulunur. α 'yı (3.16) denkleminde çözöbilmek için art arda yaklaştıma yöntemini uygulayabiliriz. Yukarda bulduğumuz yaklaşık 0,1232 değerini (3.16) bağıntısında karekökün içindeki α 'nın yerine koyup, öbür α 'yı,

$$48,15 = \alpha [390,7 - (0,229 \times 390,7 + 60,2)(0,1232 \times 1,0283 \times 10^{-3})]$$

$$\alpha = 0,1238$$

olarak hesaplayabiliriz. İstersek, yeni bulduğumuz bu değeri karekök içindeki α 'nın yerine koyarak daha da iyi bir değer elde edebiliriz. Ama, görüldüğü gibi, iletkenlik oranından bulunan değer ile (3.16) bağıntısından bulunan değer pek farklı değildir. Yani, potansiyel bir elektrolit olan asetik asit için, ayrışma derecesi çok iyi bir yaklaşıklıkla iletkenlik oranına eşit olmaktadır. [(3.16) bağıntısındaki A ve B sabitleri zamanında cgs birimleriyle verilmiş olduğu için A ve A_0 'ın değerlerini de cgs sistemine göre yazmak gerekir. (3.16) denklemini kullanırken buna dikkat edilmelidir.]

- 2 Asetik asidin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliği $0,03907 \text{ S m}^2$ ve derişimi $1/50 \text{ N}$ olan asetik asit çözeltisinin öz iletkenliği $0,033 \text{ S m}^{-1}$ olarak veriliyor. Bu derişimdeki ayrışma derecesini iletkenlik oranından hesaplayınız.

$$\alpha = A/A_0 = \kappa/C A_0 = 0,033/0,02 \times 10^{-3} \times 0,03907 = 0,042.$$

SORULAR-SORUNLAR 3.7

- 1 Elektrolitlerin eşdeğer iletkenliği sıcaklıkla nasıl değışir? Neden?
- 2 Eşdeğer iletkenliğin sıcaklıkla değışimini gösteren matematiksel bağıntı nasıldır? Açıklayınız.
- 3 En büyük eşdeğer iletkenliğin görüldüğü sıcaklık iyonların değerliğine bağılı olarak nasıl değışir?
- 4 Merkez iyonu, iyon atmosferi terimlerini açıklayınız. dışarıdan uygulanan bir elektriksel gerilim iyon atmosferinin yapısını nasıl etkiler? Bu yapı değışikliği iyonun hareketini engeller mi? Nasıl? Bu etkiye ne denir?
- 5 Elektroforetik etki ne demektir? Açıklayınız.
- 6 Wien olayı nedir? Neyi kanıtlar?
- 7 Debye-Falkenhagen deneyi nasıldır? Neyi kanıtlar?
- 8 İyon atmosferinin oluşması için geçmesi gereken süre nelere bağılıdır?
- 9 Uygulanan gerilimin frekansı ne kadar yükseltirse yükseltilsin eşdeğer iletkenliğin A_0 değerine kadar artmayışı nasıl açıklanır?
- 10 Onsager'in 1-1 elektrolitler için kuramsal olarak türettiği eşdeğer iletkenlik denklemi nasıldır? Eksik ayrışmaya uğrayan elektrolitler için denklemde nasıl bir değışiklik yapılmıştır?

- 11 Potansiyel elektrolitlerin ayrışma derecesi iletkenlik verilerinden nasıl hesaplanabilir? Bu hesap neye dayanarak yapılabilmektedir?
- 12 Gerçek elektrolitlerde iletkenlik oranının anlamı nedir?
- 13 Bir potansiyel elektrolitin 0,0020 N derişimli sulu çözeltisinin eşdeğer iletkenliği $3,3 \times 10^{-3} \text{ S m}^2$ dir. Elektrolitin bu derişimdeki ayrışma derecesi 0,084 olduğuna göre, sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliği bulunuz.
- 14 Derişimi $1,705 \times 10^{-3}$ eş-g/dm³ olan krotonik asit çözeltisinin 25°C'deki eşdeğer iletkenliği $3,947 \times 10^{-3} \text{ S m}^2$, sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliği ise $3,8301 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ dir. Onsager denkleminde yararlanarak elektrolitin ayrışma derecesini hesaplayınız. Bulacağınız değeri iletkenlik oranıyla karşılaştırınız.
- 15 0,01 N sulu asetik asit çözeltisinin eşdeğer iletkenliği 25°C'de $1,73 \times 10^{-3} \text{ S m}^2$ olarak belirlenmiştir. Sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenlik $3,907 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ olarak bilindiğine göre, 0,01 N çözeltideki ayrışma derecesini Onsager denkleminde hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

13 0,039 S m²

15 0,04464.

14 0,1031; 0,1036.

3.8 İYON İLETKENLİKLERİ

Elektrolit çözeltileri çok seyreltilirse (sonsuz seyrelim) iyonların arasındaki bütün etkileşmeler yok olur. Çift oluşumu, eksik ayrışma, eksik iyonlaşma gibi sapmalar ortadan kalkar. İyonlaşma da ayrışma da tam olur. İyonlar hiçbir etki altında kalmadıkları için en büyük iletkenliklerini gösterebilir. İyonların bu koşullarda gösterdiği iletkenlik, yalnızca kendi iletme yeteneklerine bağlı olan bir iletkenliktir. Dolayısıyla, bu iyon iletkenliklerinin, çevrede bulunan diğer iyonlar hangi türden olursa olsun, hep aynı kalması beklenir.

Durumun gerçekten böyle olduğu, birer iyonları ortak çeşitli elektrolitlerin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliklerini karşılaştırarak gösterilebilir. Örneğin, KCl ile NaCl'nin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenlikleri $1,300 \times 10^{-2}$ ve $1,089 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ dir. Bu iletkenlikler, tuzların çözeltiye verdiği K⁺ ve Cl⁻, veya Na⁺ ve Cl⁻ iyonlarının sağladığı ayrı ayrı iletkenliklerin toplamı olarak ortaya

çıkmiştir. Her bir iyonun payına düşen iletkenliği λ ile gösterirsek,

$$\Lambda_0(\text{KCl}) = \lambda_0(\text{K}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-) = 1,300 \times 10^{-2}$$

$$\Lambda_0(\text{NaCl}) = \lambda_0(\text{Na}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-) = 1,089 \times 10^{-2}$$

bağıntılarını yazabiliriz. Bu bağıntılardan, çıkarma işlemiyle,

$$\Lambda_0(\text{KCl}) - \Lambda_0(\text{NaCl}) = \lambda_0(\text{K}^+) - \lambda_0(\text{Na}^+)$$

eşitliği elde edilir. Bu bağıntıya göre, KCl ve NaCl'nin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliklerinin farkı $2,11 \times 10^{-3}$ olduğuna göre, potasyum ve sodyum iyonlarının iletkenlikleri arasındaki fark da bu kadar olacak demektir.

Sonsuz seyrelimdeki iyonlar hiçbir etki altında kalmadan ve yanlarındaki öbür iyonların türüne bağlı olmadan belirli bir iyon iletkenliğine sahip iseler, hesapladığımız $2,11 \times 10^{-3}$ değerini, potasyum ve sodyum iyonları içeren başka elektrolitlerden de elde edebilmemiz gerekir. Örneğin, potasyum nitrat ve sodyum nitrat için durumu araştırabiliriz. Bu tuzların sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenlikleri $1,263 \times 10^{-2}$ ve $1,052 \times 10^{-2}$ S m²'dir. Aradaki fark hesaplanırsa yine $2,11 \times 10^{-3}$ değeri elde edilir. Demek ki, sodyum ve potasyum iyonları hangi elektrolitin içinde bulunurlarsa bulunsunlar, her zaman belirli bir iletkenlik göstermektedirler. İyon iletkenliği, iyonun türüne bağlı olan bir özeliştir ve yalnızca sıcaklıkla değişir.

Yukarda, potasyum ve sodyum iyonlarının iyon iletkenlikleri arasında ne kadar *fark* bulunduğunu hesapladık. Ama acaba bu iyonların mutlak iletkenlikleri ne kadardır? Mutlak iyon iletkenliklerini taşıma sayısı ölçmelerinden yararlanarak kolayca belirleyebiliriz. Sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenlikler yalnızca iyon hızlarıyla orantılıdır. Ayrıca, eşdeğer iletkenlikler iyon iletkenliklerinin toplamına eşit olduğuna göre, iyon iletkenliğinin iyonun hızıyla orantılı olacağını söyleyebiliriz. Orantıyı eşitlik şeklinde yazmak için bir de orantı sabiti konarak,

$$\lambda_+ \propto U_+ \Rightarrow \lambda_+ = k U_+$$

$$\lambda_- \propto U_- \Rightarrow \lambda_- = k U_-$$

bağ

olu
zan
say

Öyl

eşit
ve i
hes:
say:
say:
son:
iyor
hes:
iletleşde
pota
iletl
bird
eğri

DİZE

İyon
H⁺
NH₄⁺
K⁺
%Ba⁺²

bağıntıları yazılabilir. Buna göre,

$$\Lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)} = kU_+ + kU_- = k(U_+ + U_-)$$

olur. İyon iletkenliklerini toplam eşdeğer iletkenliğe böldüğümüz zaman elde edilen oranlar, daha önce tanıdığımız taşıma sayılarından başka bir şey değildir:

$$\lambda_{0(+)} / \Lambda_0 = kU_+ / k(U_+ + U_-) = U_+ / (U_+ + U_-) = t_+$$

$$\lambda_{0(-)} / \Lambda_0 = t_-$$

Öyleyse,

$$\lambda_{0(+)} = t_{0(+)} \Lambda_0 \quad (3.18)$$

$$\lambda_{0(-)} = t_{0(-)} \Lambda_0 \quad (3.19)$$

eşitlikleri yazılabilecektir. (Bu bağıntılardaki eşdeğer iletkenlikler ve iyon iletkenlikleri sonsuz seyrelimdeki nicelikler olduğuna göre, hesapta kullanılacak taşıma sayıları da sonsuz seyrelimdeki taşıma sayıları olmalıdır.) Sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenlik ve taşıma sayıları, çeşitli derişimlerde yapılan deneylerden elde edilen sonuçların ekstrapolasyonu ile bulunabileceğine göre, herhangi bir iyonun iyon iletkenliği (3.18) veya (3.19) bağıntısından hesaplanabilecek demektir. Böylece hesaplanan bazı iyon iletkenlikleri DİZELGE 3.8'de verilmiştir.

İyon iletkenlikleri, kimi elektrolitlerin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliklerini hesaplamakta da kullanılır. Örneğin, potansiyel elektrolitlerin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliklerini ekstrapolasyonla bulmak zordur. Çünkü grafikte, birden dikleşen ve güvenilir ekstrapolasyon olanağı vermeyen bir eğri ortaya çıkar (Şekil 3.10'a bakınız). Az çözünen tuzlardan elde

DİZELGE 3.8 Çeşitli iyonların 25°C'deki iyon iletkenlikleri ($S \text{ m}^2$).

İyon	$\lambda_0 \times 10^2$	İyon	$\lambda_0 \times 10^2$	İyon	$\lambda_0 \times 10^2$	İyon	$\lambda_0 \times 10^2$
H ⁺	3,4981	Ag ⁺	0,6190	OH ⁻	1,986	Cl ⁻	0,7635
NH ₄ ⁺	0,7355	1/2 Mg ⁺²	0,5305	1/2 SO ₄ ⁻²	0,8002	NO ₃ ⁻	0,7146
K ⁺	0,7350	Na ⁺	0,5010	Br ⁻	0,7814	ClO ₄ ⁻	0,6736
1/2 Ba ⁺²	0,6363	Li ⁺	0,3868	I ⁻	0,7684	HCO ₃ ⁻	0,4450

edilen iletkenlik verileri ise öylesine dar bir alan içindedir ki, bu verilerden bir grafik çizmek ve Λ_0 'i ekstrapolasyonla bulmak olanaksızdır. Böyle durumlarda, sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenlikler iyon iletkenliklerini toplayarak bulunur.

ÖRNEKLER

- 1 Dizelge 3.8'deki verilerden yararlanarak lityum perkloratın sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliğini bulunuz.

$$\Lambda_0(\text{LiClO}_4) = 0,3868 \times 10^{-2} + 0,6736 \times 10^{-2} = 1,0604 \times 10^{-2} \text{ S m}^2.$$

- 2 Sodyum krotonatın, sodyum klorürün ve tuz asidinin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenlikleri sırayla, $8,330 \times 10^{-3}$, $1,2645 \times 10^{-2}$ ve $4,2616 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ 'dir. Bu değerlerden yararlanarak krotonik asidin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliğini nasıl bulabilirsiniz?

Bildiklerimiz:

$$\Lambda_0(\text{NaCl}) = \lambda_0(\text{Na}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-) = 1,2645 \times 10^{-2}$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-) = 4,2616 \times 10^{-2}$$

$$\Lambda_0(\text{NaKr}) = \lambda_0(\text{Na}^+) + \lambda_0(\text{Kr}^-) = 0,8330 \times 10^{-2}.$$

İstediğimiz:

$$\Lambda_0(\text{HKr}) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{Kr}^-).$$

Bu iki iyonun iletkenliklerinin toplamını elde etmek için sodyum ve klorür iyonlarının iletkenliklerinin ortadan kalkmasını sağlayacak biçimde matematiksel işlem yapmalıyız. Sodyum klorürün eşdeğer iletkenliğinden tuz asidinin ve sodyum krotonatın eşdeğer iletkenliklerini çıkarırsak istediğimiz toplamı elde ederiz:

$$\Lambda_0(\text{NaCl}) - \Lambda_0(\text{HCl}) - \Lambda_0(\text{NaKr}) = -\lambda_0(\text{H}^+) - \lambda_0(\text{Kr}^-) = -\Lambda_0(\text{HKr}).$$

Aynı işlemi sayısal değerlerle de yapalım:

$$\Lambda_0(\text{HKr}) = 1,2645 \times 10^{-2} - 4,2616 \times 10^{-2} - 0,8330 \times 10^{-2} = 3,8301 \times 10^{-2} \text{ S m}^2.$$

SORULAR-SORUNLAR 3.8

- 1 İyon iletkenliği ne demektir? Nelere bağlıdır?
- 2 İyonların, yapılarına bağlı belirli bir iletkenlik değerine sahip oldukları nasıl kanıtlanabilir?
- 3 İyon iletkenlikleri deneyle nasıl belirlenebilir?

4 İyon iletkenliklerinden nasıl yararlanılır?

5 Amonyum klorürün sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliği 25°C 'de $1,497 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ 'dir. Artı iyonun sonsuz seyrelimdeki taşıma sayısı 0,4907 olduğuna göre, NH_4^+ ve Cl^- iyonlarının iyon iletkenliklerini bulunuz.

6 NaCl 'nin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliği 25°C 'de $0,01263 \text{ S m}^2$ 'dir. Cl^- iyonunun sonsuz seyrelimdeki iletkenliği $0,7634 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ olduğuna göre, Na^+ ve Cl^- iyonlarının sonsuz seyrelimdeki taşıma sayılarını hesaplayınız.

7 NH_4Cl 'nin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliği $1,497 \times 10^{-2}$, OH^- ve Cl^- iyonlarının iyon iletkenlikleri $1,980 \times 10^{-2}$ ve $0,763 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ olduğuna göre, amonyum hidroksidin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliğini bulunuz.

8 Baryum hidroksidin, baryum klorürün ve amonyum klorürün sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenlikleri $2,288 \times 10^{-2}$, $1,203 \times 10^{-2}$ ve $1,298 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ kadardır. Amonyum hidroksidin sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliğini bulunuz.

9 H^+ ve Cl^- iyonlarının iyon iletkenlikleri $3,4981 \times 10^{-2}$ ve $0,7635 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ 'dir.

(a) Potasyum asetatın ve potasyum klorürün eşdeğer iletkenlikleri $1,145 \times 10^{-2}$ ve $1,499 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ olarak verildiğine göre, asetik asidin Λ_0 değerini bulunuz.

(b) 0,1 N asetik asit çözeltisinin eşdeğer iletkenliği $0,052 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ olarak belirlendiğine göre, asetik asidin bu çözeltideki ayrışma derecesini hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

5 $0,00735 \text{ S m}^2$; $0,00762 \text{ S m}^2$.

6 0,396; 0,604.

7 $0,02714 \text{ S m}^2$.

8 $0,02383 \text{ S m}^2$.

9 (a) $0,03908 \text{ S m}^2$; (b) 0,0133.

3.9 İYON MOBİLİTELERİ

İyonların hızları, türleriyle ilgili özellikler olan yük ve kütleden başka, çözeltiye uygulanan gerilime de bağlıdır. Öyleyse, çeşitli iyonların yük taşıma yeteneklerini karşılaştırmak için gerilimi de sabit tutan bir hız kavramı tanımlamalıyız. Çözeltiye uygulanacak gerilim için, standart değer olarak, uzunluk birimi (m)

başına gerilim birimi (V) kadar bir gerilim düşüşü kabul edilmiştir. Böylece, 1 m'lik yolu 1 V'luk bir gerilim altında geçen iyonun kazandığı hız **iyon mobilitesi** (u_+ ve u_-) denmiştir. Hız birimi m/s olduğuna, mobilite de metre başına 1 V'luk gerilim altındaki hız (yani V/m başına düşen hız) olarak tanımlandığına göre, mobilitenin birimi $(\text{m/s})/(\text{V/m}) = \text{m}^2/\text{Vs}$ olur.

İyon mobilitesinin iyon iletkenliği ile orantılı olacağı açıktır. Yani, $u_0 = k\lambda_0$ gibi bir bağıntı yazılabilecektir. Bu bağıntıda iyon iletkenliğinin ve mobilitenin boyutları yazılarak orantı sabitinin boyutu belirlenirse, bu boyutun eş-g/C olduğu görülür. 1 eş-g elektrolit için gerekli C sayısını F olarak tanımladığımıza göre $F = C/\text{eş-g}$ olur. Öyleyse orantı sabiti $1/F$ 'ye eşdeğer olmalıdır. Buna göre,

$$u_0 = \lambda_0/F \quad (3.20)$$

bağıntısı yazılabilir.

ÖRNEKLER

- 1 Bir çözeltinin içine 9,80 cm aralıkla daldırılmış iki levhanın arasına 5,60 V'luk bir gerilim uygulanıyor. Çok seyreltik olan bu çözeltideki bir amonyum iyonunun 25°C 'de 1 saatte alacağı yol ne kadardır?

Dizelge 3.8° de amonyum iyonunun iyon iletkenliği $0,7355 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ olarak veriliyor. Bunu (3.20) bağıntısında yerine koyarak mobilitayı hesaplayabiliriz:

$$u(\text{NH}_4^+) = 0,7355 \times 10^{-2} / 9,6487 \times 10^4 = 7,623 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V s}.$$

Bu değer, uygulanan gerilimin metre başına 1 V olması durumundaki hızdır. Oysa çözeltiye 9,80 cm'de 5,60 V'luk bir gerilim uygulanıyor. Bu, $5,60/9,80 \times 10^{-2} = 57,14 \text{ V/m}$ kadar bir gerilim düşüşü demektir. Öyleyse, amonyum iyonunun gerçek hızı,

$$U(\text{NH}_4^+) = 7,623 \times 10^{-8} \times 57,14 = 4,356 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

kadar olur. Bu hızla giden iyonun 1 saatte (3600 s) alacağı yol ise,

$$4,356 \times 10^{-6} \times 3600 = 1,568 \times 10^{-2} \text{ m} = 1,57 \text{ cm'dir}.$$

- 2 Seyreltik bir potasyum tuzu çözeltisindeki potasyum iyonları dakikada 0,60 mm yol alıyor. Gerilimi uygulamak için kullanılan levhaların arasındaki uzaklık 7,5 cm olduğuna göre, kaç volt'luk bir gerilim uygulanmış olduğunu bulunuz.

Potasyum iyonunun mobilitesi (3.20) bağıntısından,

$$u_{K^+} = 0,7350 \times 10^{-2} / 9,6487 \times 10^4 = 7,618 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V s}$$

olarak bulunur. İyonun gerçek hızı ise,

$$U_{K^+} = 0,60 \times 10^{-3} / 60 = 1,00 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

kadardır. Gerçek hızı iyon mobilitelerinden bulmak için mobilitayı gerilim düşüş hızı ile çarptığımızı ($U = u(\Delta E/\ell)$) hatırlayarak,

$$1,00 \times 10^{-5} = 7,618 \times 10^{-8} (\Delta E / 7,5 \times 10^{-2})$$

yazabilir ve $\Delta E = 9,85 \text{ V}$ değerini buluruz.

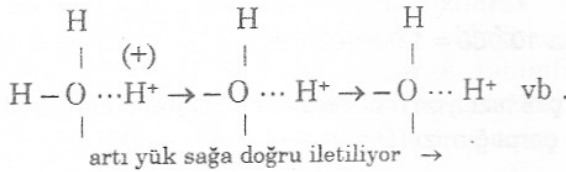
İyon iletkenliklerinden (3.20) denklemiyle hesaplanan bazı iyon mobiliteleri DİZELGE 3.9'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, H^+ ve OH^- dışındaki bütün iyonların mobiliteleri $7 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ dolayındadır. Acaba H^+ ve OH^- iyonlarının mobiliteleri niçin bu kadar büyüktür?

H^+ iyonunun bir tek protondan oluşmuş çok küçük bir iyon olduğu ve bu nedenle mobilitelerinin büyük olduğu düşünülebilir. Ama, OH^- iyonu çok daha büyük olduğu halde, onun mobilitesi de H^+ iyonunununkine yakındır. Ayrıca, hidrojen iyonunun çözeltide hiç

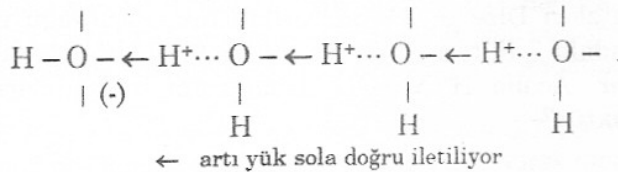
DİZELGE 3.9 Bazı iyonların 25°C 'deki mobiliteleri ($\text{m}^2/\text{V s}$).

İyon	Mobilite	İyon	Mobilite
H^+	$3,62 \times 10^{-7}$	OH^-	$2,05 \times 10^{-7}$
K^+	$7,61 \times 10^{-8}$	SC_4^{2-}	$8,27 \times 10^{-8}$
Ba^{+2}	$6,60 \times 10^{-8}$	Cl^-	$7,91 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,19 \times 10^{-8}$	NO_3^-	$7,40 \times 10^{-8}$

bir zaman çıplak proton halinde bulunmadığını da söyleyebiliriz. En azından bir su molekülü ile birleşir ve *hidronyum iyonu* (H_3O^+) haline gelir. Yani, hidrojen iyonunun büyük mobilitesinin nedeni iyon kütesinin küçük olması değildir. Bu büyük mobiliteye **Grotthus iletkenliği** denilen özel bir iletkenlik çeşidinin varlığı neden olur. Çözeltideki hidronyum iyonlarından birinin protonu hemen yanındaki su molekülüne geçebilir. Böylece molekülden moleküle bir proton akışı, yani bir artı yük iletkenliği ortaya çıkar:



Protonun kendisi çözeltinin bir ucundan öbürüne gitmediği halde, proton atlamaları nedeniyle artı yükler bir uçtan öbürüne hızla taşıyormuş gibi görünür. OH^- iyonlarının yüksek mobilitesinin nedeni de budur:



Hidrojen ve hidroksil iyonlarının mobilitelerinin bu nedenle yüksek olduğu denel olarak da kanıtlanabilir. Proton atlamalarının olabilmesi için çözücü moleküllerinde ortaklanmamış elektron çiftlerinin bulunması gerekir. Su, metil alkol, vb böyle çözücülerdir. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının bu çözücülerde büyük bir iletkenlik göstermesi beklenir. Gerçekten de öyledir. Ama, hidrojen iyonunu bağlayabilecek elektron çiftine sahip olmayan çözücülerde (örneğin asetonda) H^+ ve OH^- iyonlarının olağanüstü iletkenliğinin yok olması beklenir. Gerçekten de öyle olur. Böyle çözeltilerle yapılan deneylerde H^+ iyonunun gösterebildiği mobiliteler diğer iyonlarınkinden farklı değildir (Dizelge 3.12'ye bakınız).

DİZELGE 3.10 Çeşitli iyonların 0 ve 100°C'deki mobiliteleri ($m^2/V s$).

İYON	Mobilité $\times 10^8$		İYON	Mobilité $\times 10^8$		İYON	Mobilité $\times 10^8$	
	0°C	100°C		0°C	100°C		0°C	100°C
H_3O^+	23,3	67,4	Ag^+	3,43	18,1	OH^-	10,9	46,6
K^+	4,22	20,2	Ca^{+2}	3,23	18,7	SO_4^{-2}	4,25	27,0
NH_4^+	4,17	18,9	Mg^{+2}	3,00	17,1	Cl^-	4,25	22,0
La^{+3}	3,57	22,3	Na^+	2,74	15,0	NO_3^-	4,15	20,2
Ba^{+2}	3,52	20,2	Li^+	2,01	11,9	ClO_4^-	3,82	19,2

İyon mobilitesi, eşdeğer iletkenlik için anlattığımız nedenlerle, sıcaklığın yükselmesiyle önemli miktarda artar. Mobilitesi düşük iyonlarda bu artış daha yüksek oranda olur. Ama, ortalama olarak, sıcaklıktaki 1 K kadar artışın mobilitayı %2 kadar yükselttiğini söyleyebiliriz. Bu nedenle, incelikli iletkenlik ölçümleri yapılırken termostat kullanılması zorunludur. Dizelge 3.10'da çeşitli iyonların 0 ve 100°C'de deneyle bulunan mobiliteleri verilmiştir.

İyon mobiliteleri denel olarak hareketli sınır yöntemine benzer bir yolla belirlenmektedir. Denel değerler Dizelge 3.9'da verilen hesaplanmış değerlere oldukça iyi uymaktadır. Ama, denel değerlerin genellikle biraz daha küçük olduğu da dikkati çekiyor. Bunun nedeni, hesaplanmış değerlerin sonsuz seyreltik hal verilerinden türetilmiş olmasıdır. Deneyler ise sonsuz seyreltik olmayan çözeltilerle yapılır.

SORULAR-SORUNLAR 3.9

- 1 İyon mobilitesi ne demektir? Böyle bir kavramın tanımlanmasına niçin gerek duyulmuştur?
- 2 İyon mobilitesi iyon iletkenliğine nasıl bağlıdır? Mobilité denel olarak nasıl belirlenir? Denel değerlerle iletkenlik verilerinden hesaplanan değerler niçin biraz farklıdır?
- 3 Hidrojen ve hidroksil iyonlarının mobilitesi niçin diğer iyonlarından çok daha büyüktür? Açıklayınız. Bu açıklamanın denel kanıtı var mıdır?
- 4 Mobilité sıcaklıkla nasıl değişir? Neden?
- 5 SORULAR-SORUNLAR 3.8'deki 5. ve 6. sorunda sözü edilen iyonların mobilitelerini hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

5 $7,62 \times 10^{-8} m^2/V s$; $7,90 \times 10^{-8} m^2/V s$; $5,18 \times 10^{-8} m^2/V s$; $7,91 \times 10^{-8} m^2/V s$.

3.10 SUDAN BAŞKA ÇÖZÜCÜLERLE YAPILAN ÇÖZELTİLERİN İLETKENLİĞİ

Sudan başka bazı çözücülerle yapılan elektrolit çözeltileri de elektriği iletir. Bu çözeltilerdeki iletkenliğin büyüklüğü de, temelde, çözeltiyi oluşturan iyonların derişimine ve hızına bağlıdır. Ama, kullanılan çözücünün özellikleri de iletkenliği kuvvetle etkiler.

Sudan başka çözücülerle yapılan çözeltilerin iletkenliği çoğunlukla sulu çözeltilerinkinden düşüktür. Bunun bazı ayrıcaları vardır. Örneğin, sıvı amonyak veya HCN ile hazırlanmış çözeltiler sulu çözeltilerden daha iletkenidir. Çözücünün dielektrik sabiti büyükse, genellikle, o çözücüyle yapılan çözeltinin iletkenliği de büyük olmaktadır. Dizelge 3.11'de, HCl'nin çeşitli çözücülerle yapılmış çözeltilerinde görülen en büyük eşdeğer iletkenlikler verilmiştir.

Dizelgeden görüldüğü gibi, HCl'nin metil alkoldeki çözeltisinin iletkenliği sulu HCl çözeltisinin iletkenliğinin neredeyse dörtte biridir. Bu büyük farkı iyonların hızlarındaki azalmayla açıklamak mümkün değildir. Çünkü iyon hızlarının bu kadar azalması için bir neden yoktur. Ama, HCl'nin metil alkol içindeki iyonlaşma derecesinin sudakinden düşük olacağını ve dolayısıyla iletkenliğin çok düşeceğini düşünmek daha akla yakındır.

Çözücünün dielektrik sabiti küçüldükçe, iyonlaşma veya ayrışma niçin daha az olur? Çünkü iyonların arasındaki çekim kuvveti daha az perdelenir. İyonlar birbirini daha büyük bir

DİZELGE 3.11 Dielektrik sabiti farklı çeşitli çözücülerle yapılan HCl çözeltilerinde görülen en büyük eşdeğer iletkenlikler ($S\ m^2$).
D küçüldükçe eşdeğer iletkenlik çok azalmaktadır.

Çözücü	D	$\Lambda_{eb} \times 10^2$
H ₂ O	81	3,94
CH ₃ OH	31,2	1,17
C ₂ H ₅ OH	25,8	0,272
C ₃ H ₇ OH	22,2	0,0974
izo-C ₄ H ₉ OH	18,2	0,0400
(C ₂ H ₅) ₂ O	4,37	0,000439

DİZELGE 3.12 Çeşitli iyonların çeşitli çözücülerdeki iyon iletkenliği ($S m^2$)

İYON	İYON İLETKENLİĞİ $\times 10^2$				
	Suda	Metil alkolde	Etil alkolde	Asetonda	Nitrobenzende
H ⁺	3,498	1,43	0,595	0,880	0,23
Na ⁺	0,501	0,452	0,187	0,800	0,172
K ⁺	0,735	0,524	0,220	0,820	0,192
NH ₄ ⁺	0,735	0,579	0,193	0,980	-
Ag ⁺	0,619	0,503	0,175	0,880	0,185
Cl ⁻	0,764	0,529	0,243	1,110	0,173
Br ⁻	0,781	0,555	0,258	1,130	0,196
ClO ₄ ⁻	0,673	0,709	0,338	1,170	0,199
NO ₃ ⁻	0,714	0,608	0,279	1,200	-
CNS ⁻	0,665	0,610	0,292	1,230	-

kuvvetle çekeceği için, gerçek elektrolitlerin çözeltide ayrı ayrı duran iyonları iyon çiftleri oluşturmaya başlar. Potansiyel elektrolitlerde ise iyonlaşma daha az olur. Dolayısıyla iletkenlik de azalır.

İyon iletkenliğinin, eşdeğer iletkenliğin tersine, çözücünün dielektrik sabitine bağlı olmaması beklenir. Gerçekten, sulu çözeltilerde normal bir iletkenlik (Grotthuss iletkenliği değil) gösteren iyonlar, dielektrik sabiti daha düşük olan çözeltilerde de hemen hemen aynı iyon iletkenliğine sahiptir. Hatta, çözücünün akma hızı suyunkinden az ise, iyon iletkenliği daha büyük bile olabilir. Buna karşılık, suda Grotthuss iletkenliği gösterebilen H⁺ ve OH⁻ iyonlarının bu iletkenliğe imkân vermeyen çözücülerin içindeki iletkenliği çok daha küçüktür. Grotthuss iletkenliğine bir dereceye kadar imkân veren metil alkol gibi çözücülerde ise bu iyonların iletkenliği yine de yüksekçe olabilir. Çeşitli iyonların suda, metil alkolde, etil alkolde, asetonda ve nitrobenzendeki iyon iletkenlikleri için Dizelge 3.12'de verilen değerler incelenirse durum açıkça görülür.

SORULAR 3.10

- 1 Sudan başka çözücülerle yapılan çözeltilerdeki elektrolitik iletkenlik çözücünün özelliklerinden nasıl etkilenir?
- 2 Sudan başka çözücülerle yapılan çözeltilerin çoğunda iletkenlik niçin azalır?

- 3 Sudan başka çözücülerle yapılan çözeltiler sulu çözeltilerden daha iletken olabilir mi? Örnekleyiniz.
- 4 İyon iletkenliği çözücünün yapısından nasıl etkilenir? Örnekleyiniz.
- 5 Sıvı amonyaklı çözeltilerin sulu çözeltilerden daha iletken olmasını nasıl açıklayabilirsiniz?

3.11 ERİMİŞ TUZLARIN İLETKENLİĞİ

Erimiş tuzların yapısı, birçok bakımdan, erimek üzere olan katı tuzların kristal yapısını andırır. İyonların kristal örgüsündeki düzeni erimiş tuzda da varlığını sürdürür. Kuşkusuz, erime noktasının hemen üstünde, erimiş tuzdaki iyonlar, henüz erimemiş kristaldeki iyonlardan daha fazla hareket yeteneğine sahiptir. Erimiş kriyolitte serbest AlF_6^{3-} ve Na^+ iyonları vardır. Sıvı kriyolitin içinde çözülen alüminyum oksit de Al^{+3} ve O^{2-} iyonlarına ayrışır. Ayrıca, sıcaklık arttıkça, bu iyonların yanı sıra AlF_5^{2-} , AlF_4^- , AlF_3 , AlO^+ ve AlO_3^{3-} gibi karmaşık iyonlar da oluşur. Oldukça serbest hareket edebilen bu iyonlar erimiş elektrolitin elektriği iletmesini sağlar. Faraday yasaları erimiş elektrolitlere de uygulanabilir.

Erimiş elektrolitlerdeki iyonlar, kuşkusuz, birbirine çözeltideki iyonlardan çok daha yakındır. Dolayısıyla, aralarındaki elektrostatik etkileşimler de çok daha güçlü olur. Buna karşılık, erimiş elektrolitin sıcaklığı yüksek olduğu için iyonların kinetik enerjileri çok büyüktür. Bu iki zıt etkiyi bağdaştırarak erimiş elektrolitlerin ayrışma derecesi hakkında bir şey söyleyebilmek zor olur. Yine de, erimiş tuzlarda ayrışmanın tam olduğu varsayılabilir. Bununla birlikte, düşük sıcaklıkta eriyen tuzlarda, iyonların arasındaki uzaklıkların da çok az oluşu nedeniyle iyonların serbestçe hareket etmelerinin engelleneceği söylenebilir.

Erimiş elektrolitlerdeki her bir iyon, komşu iyonlar nedeniyle sahip olduğu potansiyel enerjinin minimum olmasını sağlayacak bir konum alır. Bu durum, kristal örgüsündeki iyonların denge konumlarını andırmaktadır. İyonlar, sahip oldukları kinetik enerji nedeniyle, denge konumunun çevresinde titreşim hareketi yapmaktadır. Bu hareket sırasında denge konumundan uzaklaşan iyonun potansiyel enerjisi artar. İyonların eriyik içinde biraz hareket etmeleri, erimiş elektrolitin yapısında, kristal örgüsündeki

DİZELGE 3.13 Bazı erimiş tuzlarda erime noktası dolayında görülen öz iletkenlik değerleri.

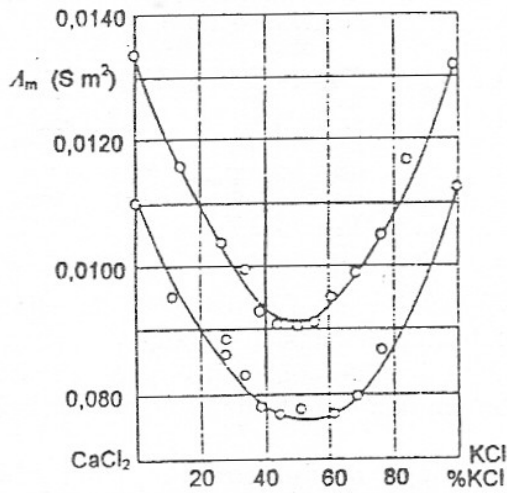
TUZ	$t^{\circ}\text{C}$	κ (S/m)	TUZ	$t^{\circ}\text{C}$	κ (S/m)	TUZ	$t^{\circ}\text{C}$	κ (S/m)
LiCl	620	586,0	NaF	1000	401,0	MoCl ₅	216	2×10^{-4}
NaCl	805	354,0	NaI	700	256,0	CuCl	480	327,0
KCl	800	242,0	AlCl ₃	200	6×10^{-5}	AgCl	500	391,0
RbCl	783	149,0	KNO ₃	350	66,6	ZnCl ₂	336	0,24
CsCl	660	114,0	SnCl ₂	253	78,0	NaOH	350	238,0
LiF	905	2030,0	PbCl ₂	508	147,8			

erime bozulmasına benzer bir karışıklık doğurur. Kristallerdeki örgü boşlukları nasıl elektriği iletmemesi gereken katıların (yarı iletkenlerin) iletken olmasını sağlıyorsa, erimiş elektrolitin içinde oluşan anlık boşluklar da bunların iletkenliğini sağlar.

Erimiş bir elektrolitin içinde oluşan boşlukların sayısı kristallerdekinden çok daha fazladır. Bu nedenle, erimiş tuzların iletkenliği yarı iletkenlerinkinden çok daha büyük olur ve sıcaklık arttıkça daha da artar. Dizelge 3.13'te, erimiş bazı tuzların, erime noktasının biraz üstündeki elektriksel iletkenlikleri verilmiştir. Bu değerlerin, orta derişimdeki sulu çözeltilerin alışılmış sıcaklıklardaki iletkenliğinden büyük olduğu görülüyor. Ama, yine de, erimiş tuzların çok yoğun ve çok sıcak oldukları göz önünde tutulursa, bu değerlerin pek yüksek olmadığı da açıktır. Gerçekten, potasyum halojenür çözeltilerinin 750-900°C sıcaklıktaki eşdeğer iletkenlikleri $0,90 \times 10^{-2}$ ile $1,20 \times 10^{-2}$ S m² arasında değişirken, erime noktasından biraz yüksek bir sıcaklıktaki CaCl₂, SrCl₂ ve BaCl₂ eriyiklerinin eşdeğer iletkenliği ancak $0,50 \times 10^{-2}$ ile $0,60 \times 10^{-2}$ S m² arasındadır. Hemen bütün erimiş tuzların iletkenliği sıcaklıkla artar. (Cıva, indiyum, vb gibi bazı elementlerin tuzları bu kurala uymaz.) İletkenlik artışı özellikle erime noktasının hemen üstündeki sıcaklıklarda belirgin olarak görülür.

Erimiş tuzların iletkenliğinin oldukça düşük olmasını nasıl açıklayabiliriz? Eriyiğin içindeki iyonların çok yakın çevresinde, zıt yüklü iyonlardan oluşmuş, tıpkı çözeltilerdeki gibi, fakat çok daha etkili bir iyon atmosferi vardır. Bu atmosfer merkez iyonunun hareketini çok büyük ölçüde engeller. Ortamda iyonlar arası etkileşimleri engelleyecek bir çözücünün bulunmaması, zaten birbirine çok yakın olan iyonların arasındaki elektrostatik

etkileşmelerin çok büyük boyutlara ulaşmasıyla sonuçlanır. Ortamda çözücü bulunmadığı için iyonlar solvatize değildir. Bu nedenle bir eriyikteki iyonların mobilitesi, solvatize iyonların değil, çıplak iyonların yarı çaplarıyla ilişkilidir. Böyle olduğu için, çözeltilerdekinin tersine, eriyiklerdeki lityum iyonları, sodyum ve potasyum iyonlarından



ŞEKİL 3.15 Mol yüzdeleri farklı KCl- CaCl_2 eriyiklerinin molar iletkenlikleri.

daha iletkendir. Yukardan beri söylediklerimizden görüleceği gibi, erimiş tuzların yapısı elektrolit çözeltilerinin yapısından bir hayli farklıdır. Dolayısıyla, çözeltilere özgü yasalar eriyiklere uygulanamaz.

Erimiş tuzlardan oluşan karışımların iletkenliği karışımın bileşimine bağlı olarak büyük ölçüde değişebilir. Bileşime bağlılığın mekanizması bazen çok karışık olabilir. Şekil 3.15'de, erimiş CaCl_2 -KCl sisteminin molar iletkenliğinin eriyiğin bileşimine bağlı olarak nasıl değiştiği görülüyor. İki ayrı sıcaklık için elde edilen bu eğrilerin ikisi de bir minimumdan geçmektedir. Bu eğrilerle anlatılan bağıntı oldukça basittir. Ama, karmaşık iyonların olduğu KCl - ZnSO_4 , K_2SO_4 - ZnSO_4 gibi erimiş karışımlarda, bileşim ile iletkenlik arasındaki bağıntıyı gösteren eğriler çok daha karışık biçimler alır.

Erimiş karışımların iletkenliğinde göze çarpan bir nokta da şudur: karışımı oluşturan erimiş bileşenlerin her biri kendi başına iyi bir iletken olmasa da karışım elektriği çok iyi iletebilmektedir. Buna örnek olarak AlBr_3 - SbBr_3 karışımını gösterebiliriz. Bu karışımın bileşenlerine göre çok daha iyi bir iletken olması,

karışımında oluşan karmaşık iyonların daha sonra basit iyonlara ayrışmasıyla açıklanır.

Erimiş elektrolit karışımlarının yapılarındaki karmaşıklık iyonların taşıma sayısını da etkilemektedir. Gerçi bu konuyla ilgili fazla deney yapılmamıştır ama, yapılanlar, eriyikteki bir iyonun taşıma sayısının erimiş karışımın yüzde bileşimiyle değiştiğini gösteriyor. Örneğin, erimiş eşmolar $KCl-MgCl_2$ karışımındaki potasyum iyonunun taşıma sayısı 0,70, magnezyum iyonununki ise 0,14 olarak belirlenmiştir. Ama, karışımındaki KCl miktarı $MgCl_2$ 'nin iki katı olunca, potasyum iyonunun taşıma sayısının 0,72-0,79 arasında olmasına karşılık magnezyum iyonununkinin 0,0 olduğu görülmüştür.

SORULAR 3.11

- 1 Erimiş elektrolitlerdeki iletkenliğin mekanizması nasıldır?
- 2 Erimiş elektrolitlerin iletkenliği niçin beklendiği kadar büyük değildir?
- 3 Karışım halindeki erimiş elektrolitlerin iletkenliği eriyiğin bileşimine bağlı olarak nasıl değişir?
- 4 Erimiş bir karışımı oluşturan bileşenlerin her biri iyi iletken değilken karışımın iletken olabilmesi nasıl açıklanır?

3.12 KATI TUZLARIN İLETKENLİĞİ

Oda sıcaklığında katı halde bulunan tuzların elektrik iletkenliği, Ag_2HgI_4 gibi bazı ayrıcalara rastlansa da, genellikle hiç iyi değildir. Ama, sıcaklık yükseltirirse ilginç gelişmeler olur ve katı tuzlar da oldukça iyi iletken haline gelir. Örneğin, LiH ve CaH_2 gibi katı hidrürlerin elektrolizinde, hidrojenin katotta çıkması beklenirken, katotta değil anotta çıktığı görülür. Bu durum, hidrür kristalinde protonun (H^+) değil, eksi yüklü hidrojen iyonunun (H^-) hareket ettiğini ve anot bölgesinde onun yük verdiğini gösterir.

Katı tuzlarda genellikle *ünipolar (tek yönlü)* bir iletkenlik görülür. Bu iletkenlerde elektrik ya yalnız artı iyonlarla, ya da yalnız eksi iyonlarla iletilir. İletme mekanizmasının gerçekten böyle olduğu denel olarak da gösterilebilir. Örneğin, iki gümüş levhanın arasına sıkıştırılmış yüksek sıcaklıktaki gümüş iyodürden 96,5 C

DİZELGE 3.14 Katı haldeyken yalnızca artı veya eksi iyonlarla elektrik ileten bazı tuzların tek yönlü iletkenlik gösterdikleri en büyük sıcaklıklar.

Kasyon İletkenleri	Sıcaklık °C	Anyon İletkenleri	Sıcaklık °C
NaCl	400-500	BaF ₂	500
KCl		BaCl ₂	400-700
NaF		BaBr ₂	250-365
AgCl	350	PbF ₂	200
AgBr	300	PbBr ₂	250-365
AgI	400		
CuI	400-500		
Cu ₂ S	200		

kadar elektrik yükü geçirildikten sonra levhalar ve gümüş iyodür ayrı ayrı tartılırsa, anot olarak kullanılan gümüş levhanın 108 mg hafiflediği, katot olarak kullanılan gümüş levhanın 108 mg ağırlaştığı, gümüş iyodür miktarının ise değişmediği görülür. Bu sonuç, kristal halindeki gümüş iyodürde elektriğin yalnızca gümüş iyonları tarafından taşındığının kanıtıdır. Yani, katı gümüş iyodürde $t_+ = 1$, $t_- = 0$ olmaktadır.

Ünipo lar iletkenlik, kristal örgüsündeki bozuklukların sonucudur. Kristalde kasyonların veya anyonların bulunması gereken yerlerde örgü boşlukları olabilir. Çevrelerindeki iyonlara kıyasla daha artı veya daha eksi görünen bu boşluklar elektrik alanının etkisiyle örgü içinde hareket eder ve böylece bir elektrik yükü akımının oluşmasını sağlar.

Dizelge 3.14'te, katı haldeyken yalnızca bir tek çeşit iyonla elektrik ileten tuzlara örnekler verilmiştir. Belirli sıcaklıklara kadar tek yönlü iletkenlik gösteren bu tuzlarda, sıcaklık daha yükseltirse ikinci iyon da iletkenliğe katılmaya başlar ve dolayısıyla birinci iyonun taşıma sayısı 1'in altına düşer. Bundan başka, anyon iletkenliğinden tümüyle kasyon iletkenliğine geçiş (veya tersi) de görülebilmektedir. Örneğin, kurşun iyodürde, sıcaklık 155°C iken eksi iyonun taşıma sayısı 1'dir. Oysa, 376°C'de artı iyonun taşıma sayısı 1 olur.

Bazı katı tuzlarda elektrik iki yönlü taşınır. Örneğin, 620°C'deki sodyum klorür kristallerinde $t_+ = 0,883$, $t_- = 0,117$ olarak belirlenmiştir. Gerçi elektriğin çoğu kasyonlar tarafından

taşınmaktadır ama, iki yönlü bir iletme olduğu da açıktır. Elektrik, elektronik olarak, veya hem elektronik hem de elektrolitik (karışık) olarak ileten kristaller de vardır. Bunlarda iletkenliği elektronlar, veya elektronlarla birlikte iyonlar sağlar. Örneğin, β gümüş sülfürün iletkenliği %80 iyonlar, %20 elektronlar tarafından gerçekleştirilmektedir. CuCl gibi bazı tuzlarda ise, yüksek sıcaklıklarda, iyonik iletkenlikten karışık iletkenliğe geçiş de görülebilmektedir.

SORULAR 3.12

- 1 Katı tuzlar elektrikli hangi koşullarda iletir? İletken olmaması gereken iyonik kristallerin elektrikli iletebilmesinin nedenini açıklayınız.
- 2 Katı tuzlar elektrikli katyonlarla mı, anyonlarla mı, elektronlarla mı iletir? Açıklayınız. Örnekleyiniz.

3.13 İLETKENLİK ÖLÇMELERİYLE İLGİLİ BAZI UYGULAMALAR

Çözeltilerin iletkenliğini belirleyerek, az çözünen tuzların çözünürlüklerini bulmak, çeşitli titrasyonlar yapmak, hidroliz derecesi hesaplamak, bazı tepkimelerin hızlarını ve oluş biçimlerini incelemek olanağı vardır.

A. Az Çözünen Tuzların Çözünürlüğünün Belirlenmesi. Çok az çözünen, dolayısıyla çözünürlüklerinin analitik kimya yöntemleriyle belirlenmesi çok zor olan tuzların çözünürlüğü iletkenlik verilerinden hesaplanabilir. (3.5) bağıntısındaki κ yerine doymuş çözeltinin öz iletkenliği, c yerine de doymuş çözeltinin derişimi (yani çözünürlük, C) konursa, $\Lambda = \kappa/1000C$ ve $C = \kappa/1000\Lambda$ yazılabilir. Tuz çok az çözüldüğüne göre doymuş çözeltinin derişimi sıfıra yakın olur ve Λ yerine Λ_0 konabilir. Böylece,

$$C = \kappa/1000\Lambda_0 \quad (3.21)$$

bağıntısı elde edilir. Bağıntıdaki κ deneyle belirlenebilir. Λ_0 ise iyon iletkenliklerinden hesaplanabilir. Öyleyse, tuzun çözünürlüğü kolayca belirlenebilir. Yalnız, arı suyun iletkenliğini de hesaba katmayı unutmamak gerekir (çözelti çok seyreltik olunca suyun

iletkenliği de iyonların iletkenliğine yakın olabilir ve yok sayılamaz.)

ÖRNEK

Gümüş Klorürün 25°C'deki doymuş çözeltisinin öz iletkenliği 3.41×10^{-4} S/m olarak belirlenmiştir. Çözücü olarak kullanılan suyun öz iletkenliği $1,60 \times 10^{-4}$ S/m olarak biliniyor. Gümüş klorürün 25°C'de sudaki çözünürlüğünü mol/dm³ olarak hesaplayınız.

(3.21) bağıntısından yararlanabilmek için, öncelikle, gümüş klorürün tek başına sahip olduğu öz iletkenliği bulmalıyız. Sonra iyon iletkenliklerini toplayarak gümüş klorürün sonsuz seyrelimdeki eşdeğer iletkenliğini hesaplar ve (3.21) bağıntısından çözünürlüğü buluruz:

$$\kappa_{\text{AgCl}} = 3,41 \times 10^{-4} - 1,60 \times 10^{-4} = 1,81 \times 10^{-4} \text{ S/m.}$$

$$\Lambda_0(\text{AgCl}) = 0,006190 + 0,007635 = 0,01383 \text{ S m}^2. \text{ (Dizelge 3.8'den)}$$

$$\begin{aligned} \zeta &= 1,81 \times 10^{-4} / 1000 \times 0,01383 = 1,31 \times 10^{-5} \text{ eş-g/dm}^3 \\ &= 1,31 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3. \end{aligned}$$

(3.21) bağıntısını çıkarırken Λ yerine Λ_0 aldığımız için, bulunan sonuçların yaklaşık olacağı düşünülebilir. Daha incelikli bir değer elde etmek istiyorsak, (3.15) bağıntısından yararlanarak Λ değerini bulmak ve (3.21) bağıntısında bu değeri kullanmak gerekir. $\Lambda_0(\text{AgCl}) = 138,3 \text{ S cm}^2$ alınarak,

$$\begin{aligned} \Lambda &= 138,3 - (60,2 + 0,229 \times 138,39(1,31 \times 10^{-5})^{1/2}) = 138,0 \text{ S cm}^2 \\ &= 0,01380 \text{ S m}^2. \end{aligned}$$

$$\zeta = 1,81 \times 10^{-4} / 1000 \times 0,01380 = 1,31 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

Görüldüğü gibi, anlamlı hesap kuralları içinde, Λ yerine Λ_0 almanın hiç bir sakıncası yoktur.

B. İletkenlik Titrasyonu. İletkenlik titrasyonu, titrasyon sırasında çözeltinin iletkenliğinde görülen değişimleri saptayarak eşdeğerlik noktasını belirlemeye dayanır. Ayarlı çözeltinin büretten her ilâve edilisinde, titre edilen çözeltinin direnci belirlenir. Sonra, bu verilerden yararlanarak hesaplanan iletkenlik değerleri büretten alınan çözeltinin hacmine karşı grafiğe geçirilir. İletkenlik eğrisinin gidişindeki değişikliklere bakarak titrasyonun eşdeğerlik noktası belirlenir.

Renk değiştiren herhangi bir belirteç kullanılmadığı ve renk değişiminin gözlenmesi gibi bir sorun olmadığı için, bu yöntem çok seyreltik çözeltilere, ayrışma derecesi çok küçük asit ve bazların titrasyonuna, az veya çok iyonlaşmış asitlerin (veya bazların) karışımına, koyu renkli veya bulanık çözeltilerin titrasyonuna, vb, kolayca uygulanabilir. Ayrıca, eşdeğerlik noktasının belirlenmesi sonradan grafik kâğıdı üzerinde yapılacağına göre, titrasyon sırasında eşdeğerlik noktasını kaçırmamak için özen göstermek de gerekmez.

İletkenlik titrasyonu yapabilmek için gerekli düzenek, bir Wheatstone köprüsü, bir beher, bir iletkenlik kabı ve bir büretten oluşur. Titrasyonda kullanılacak iletkenlik kabının açık bir kap (Şekil 3.8b) olması zorunludur. Beherdeki çözeltiye daldırılan iletkenlik kabı Wheatstone köprüsüne (Şekil 2.13) dördüncü direnç olarak bağlanır. Büretten belirli hacimde ayarlı çözelti akıtılır. İletkenlik kabını karıştırıcı gibi kullanarak iki çözeltinin iyice karışması sağlanır ve iletkenlik kabının içindeki çözeltinin direnci ölçülür. Behere yeniden ayarlı çözelti akıtılır, karıştırılır, direnç ölçülür, vb. Bu işlem eşdeğerlik noktasının geçildiğinden emin olununcaya kadar sürdürülmelidir.

Ayarlı çözelti akıtıldıkça beherdeki çözeltinin hacmi biraz artacak, bu da iletkenliği biraz etkileyecektir. Bu bozucu etkeni olabildiğince küçültmek için, beherdeki çözeltinin seyreltik, bürettekinin ise derişik olmasına dikkat edilir. Böylece, beherdeki çözeltinin hacmi titrasyon sırasında pek fazla değişmemiş olur. (Büretteki çözeltinin çok derişik olması da iyi değildir. Neden?) Yine de, eğer daha incelikli bir çalışma yapılmak isteniyorsa, grafik çizilirken iletkenlik ($1/R$) değerlerinin yerine V/R (V , beherdeki çözeltinin direnç belirlendiği andaki hacmi) değerlerini kullanarak bir düzeltme yapılabilir.

ÖRNEK

120,0 cm³ HCl çözeltisi 0,100 N NaOH çözeltisiyle titre edilirken aşağıdaki direnç değerleri belirlenmiştir.

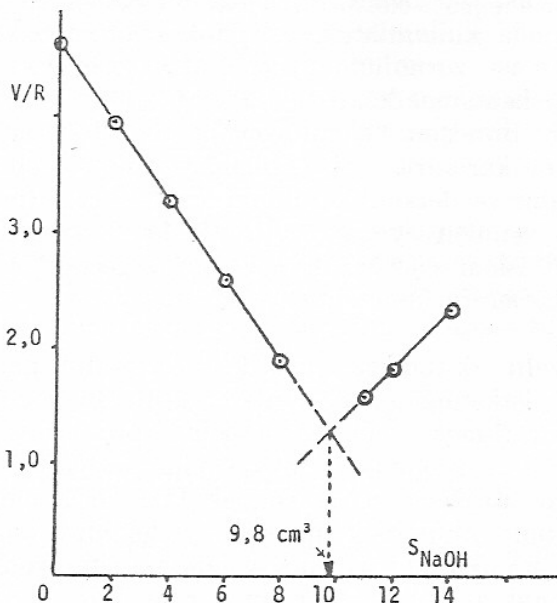
S_{NaOH} (cm ³)	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	11,0	12,0	14,0
R (ohm)	26	31	38	49	68	84	73	58.

(S_{NaOH} ; V/R) grafiğini çizerek eşdeğerlik noktasındaki NaOH sarfiyatını belirleyiniz ve bundan yararlanarak HCl çözeltisinin normalitesini hesaplayınız.

Önce V/R değerlerini hesaplamalıyız:

S_{NaOH}	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	11,0	12,0	14,0
V	120,0	122,0	124,0	126,0	128,0	131,0	132,0	134,0
R	26	31	38	49	68	84	73	58
V/R	4,62	3,94	3,26	2,57	1,88	1,56	1,81	2,31.

Şimdi grafiğimizi çizebiliriz:



Grafikteki noktaların iki ayrı doğru oluşturduğu görülüyor. Bunların kesim noktası, bulmak istediğimiz NaOH sarfiyatını verir: $9,8 \text{ cm}^3$. Bunu bilince, HCl çözeltisinin derişimi, $V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}}$ bağıntısından, $N_{\text{HCl}} = 9,8 \times 0,100 / 120,0 = 0,00817 \text{ N}$ olarak bulunur.

Acaba, bütün asit-baz titrasyonlarının grafikleri örnekte verilen gibi midir? Biraz bu konu üzerinde duralım. Önce HCl'nin NaOH ile titrasyonu sırasında çözeltide neler olduğunu gözden geçirelim. Titrasyonun başlangıcında, beherdeki HCl çözeltisinde

çok sayıda
bütününü iyon
 H^+ iyonları
çözeltisinde
çözeltideki
oluşturaca
Gerçi yok
iyonları al
için çözelti
eklemeye
eşdeğerlik

Eşde
tümü OH^-
çözelti yal
nötral bir s

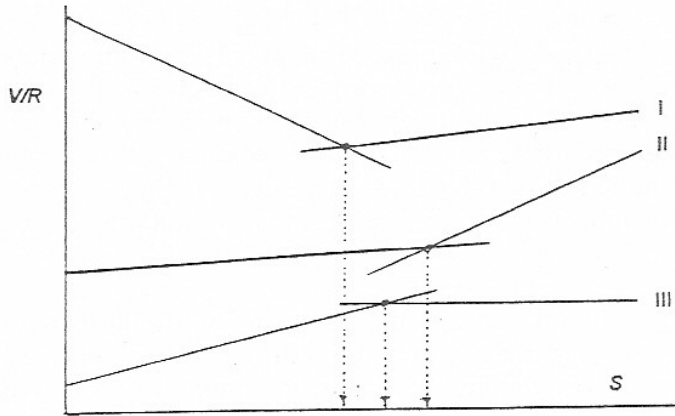
Bu ç
birleşecek
yüksek ol
katılması
eşdeğerlik
iyonlarının
NaOH kat

V/R

çok sayıda H^+ ve Cl^- iyonları vardır. (Çözelti seyreltikse HCl 'nin bütünü iyonlaşır.) Dolayısıyla, özellikle mobilitesi çok yüksek olan H^+ iyonlarından kaynaklanan yüksek bir iletkenlik görülür. HCl çözeltisine biraz $NaOH$ çözeltisi katılınca, gelen OH^- iyonları çözeltideki H^+ iyonlarının bir kısmıyla birleşecek ve su molekülleri oluşturacaklardır. Böylece çözeltideki H^+ iyonları azalmış olacaktır. Gerçi yok olan H^+ iyonlarının yerini $NaOH$ çözeltisiyle gelen Na^+ iyonları alacaktır ama, bu iyonlar H^+ iyonları kadar iletken olmadığı için çözeltinin toplam iletkenliği azalacak, direnci artacaktır. $NaOH$ eklemeye devam edildikçe bu olay yinelenir ve çözeltinin iletkenliği eşdeğerlik noktasına varılıncaya kadar sürekli olarak azalır.

Eşdeğerlik noktasına varıldığında, çözeltideki H^+ iyonlarının tümü OH^- iyonları tarafından nötrleştirilmiş olur. Bu noktada çözelti yalnızca, eşdeğer miktarda Na^+ ve Cl^- iyonları içerir. Yani, nötral bir sodyum klorür çözeltisidir.

Bu çözeltiye yeniden $NaOH$ katılırsa, yeni gelen OH^- iyonları birleşecek H^+ iyonu bulamaz ve olduğu gibi kalır. Mobilitesi oldukça yüksek olan bu iyonların, Na^+ iyonlarıyla birlikte çözeltiye katılması iletkenliğin yeniden artmasına neden olur. Ama bu artış, eşdeğerlik noktasından önceki azalış kadar dik olmaz. Çünkü OH^- iyonlarının mobilitesi H^+ iyonlarınınkinden küçüktür. Çözeltiye $NaOH$ katıldıkça iletkenlik artışı sürer.



ŞEKİL 3.16 İletkenlik titrasyonlarında elde edilen eğrilerin bazıları.

Sonuç olarak, HCl-NaOH titrasyonunun iletkenlik eğrisinin biçimi Şekil 3.16'daki I eğrisi gibi olur. Bu eğriyi oluşturan doğruların kesim noktası, eşdeğerlik noktasına karşılıktır. Titrasyonu ters yapsaydık, Yani NaOH çözeltisini HCl çözeltisiyle titre etseydik, bu eğrinin simetriği olan, oldukça dik olarak inen ve sonra daha da dik olarak yükselen bir eğri elde edecektik.

Şimdi de, bir asetik asit çözeltisini NaOH çözeltisiyle titre ettiğimiz zaman neler olacağını görelim. Asetik asit potansiyel bir elektrolittir. İyonlaşması tam değildir. Sulu çözeltisinde az sayıda H^+ ve CH_3COO^- iyonu bulunur. Çözeltideki asidin büyük kısmı nötral CH_3COOH molekülleri halinde bulunmaktadır. Öyleyse, titrasyonun başlangıcında, az sayıdaki H^+ ve CH_3COO^- iyonundan ileri gelen zayıf bir iletkenlik görülür. Çözeltiye biraz NaOH katılınca, H^+ iyonları gelen OH^- iyonlarıyla birleşerek nötral su molekülleri oluşturur. Böylece H^+ iyonları azalmış, yerlerine daha az iletken olan Na^+ iyonları geçmiş olur. Öyleyse iletkenlik azalacak mıdır?

Bu kez iletkenliğin azalmadığı, tersine, arttığı görülür. Çünkü, ortamdaki serbest hidrojen iyonlarının bir kısmı kullanılmıştır ama, çözeltide bol bulunan iyonlaşmamış CH_3COOH molekülleri, bozulan $CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$ dengesini yeniden kurmak için iyonlaşmış ve eksilen H^+ iyonlarının yerine yenilerini sağlamışlardır. Böylece çözelti başlangıçtaki iletkenliğini korur ve bunun üstüne bir de Na^+ iyonları eklendikçe iletkenlik artmaya başlar. Bu artış çok dik olmaz. (Na^+ iyonlarının mobilitesi çok yüksek değildir.) İletkenlik artışı eşdeğerlik noktasına kadar sürer. Eşdeğerlik noktasında, çözeltideki bütün H^+ iyonları tükendiği gibi, onları yeniden oluşturacak CH_3COOH molekülleri de kalmamıştır. Çözeltide şimdi yalnızca Na^+ ve CH_3COO^- iyonları vardır. Yani nötral bir sodyum asetat çözeltisi oluşmuştur. İletkenlik bu tuzun iletkenliğidir.

Titrasyon kabına eşdeğerlik noktasına varıldıktan sonra da NaOH çözeltisi katılmaya devam edilirse, yeni gelen ve artık harcanamayan OH^- iyonları çözeltinin iletkenliğini daha büyük bir hızla artırır. Böylece, titrasyon grafiği, birincisi yavaş, ikincisi hızla yükselen iki doğrudan oluşur (Şekil 3.16'daki II eğrisi). Bu

doğruların

Asetik
çözeltisiyle
elektrolitti
benzerdi. N
[örneğin, H
üzerinde d

C. Hidroliz
bir baz, ve
suda çözül
tuzun zayıf
serbest zayıf
veya amon

CH_3COO^-
 NH_4^+

tepkimeler
nedeniyle ç
hidroliz der
iletkenliği,
hidroliz s
iletkenliğin
hidroliz der

$A_{\text{çözelti}}$

yazabiliriz.

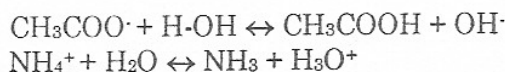
$y = (A$

bağıntısı ç
bazın) eşde
iletkenliğin
hesaplayab

doğruların kesim noktası eşdeğerlik noktasına karşılıktır.

Asetik asit çözeltisini sodyum hidroksitle değil de amonyak çözeltisiyle titre etseydik neler olurdu? Bunların ikisi de potansiyel elektrolittir. Bu titrasyondaki eğri Şekil 3.16'daki III eğrisine benzerdi. Niçin böyle olacağını açıklayınız ve daha başka örnekler [örneğin, HCl-NH_3 , $(\text{HCl}+\text{CH}_3\text{COOH})\text{-NaOH}$, $\text{NaOH-CH}_3\text{COOH}$, vb] üzerinde durarak titrasyon eğrilerinin nasıl olacağını düşününüz.

C. Hidroliz Derecesinin Belirlenmesi. Zayıf bir asidin kuvvetli bir baz, veya zayıf bir bazın kuvvetli bir asitle oluşturduğu tuzlar suda çözülünce **hidroliz** denilen olay meydana gelir. Bu olayda, tuzun zayıf asitten (veya bazdan) gelen parçası suyla birleşerek serbest zayıf asit (veya baz) haline geçer. Örneğin, sodyum asetat veya amonyum klorür suda çözülünce,



tepkimleri olur ve tepkimede ortaya çıkan OH^- veya H_3^+ iyonları nedeniyle çözeltilerin iletkenliği artar. İletkenlikteki artma miktarı hidroliz derecesiyle orantılıdır. Hidrolize uğramış çözeltinin eşdeğer iletkenliği, henüz hidroliz olmamış tuzun eşdeğer iletkenliğiyle hidroliz sonucu ortaya çıkan asidin (veya bazın) eşdeğer iletkenliğinin toplamı kadardır. Buna göre, herhangi bir andaki hidroliz derecesini y ile göstererek,

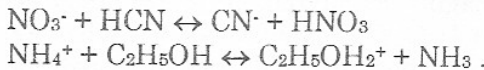
$$\Lambda_{\text{çözeltili}} = (1-y)\Lambda_{\text{tuz}} + y\Lambda_{\text{asit(veya baz)}}$$

yazabiliriz. Buradan,

$$y = (\Lambda_{\text{çözeltili}} - \Lambda_{\text{tuz}}) / (\Lambda_{\text{asit(veya baz)}} - \Lambda_{\text{tuz}}) \quad (3.22)$$

bağıntısı çıkarılır. Tuzun, ve tuzu oluşturan serbest asidin (veya bazın) eşdeğer iletkenliği biliniyorsa, hidroliz olan çözeltinin eşdeğer iletkenliğini belirleyerek hidroliz derecesi y 'yi (3.22) bağıntısından hesaplayabiliriz.

Eğer çözücü su değilse, serbest asidin veya bazın ortaya çıkması olayına hidroliz değil **solvaliz** denir. Örneğin, NaNO_3 tuzu HCN içinde çözülürse, veya NH_4Cl tuzu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ içinde çözülürse solvaliz olayı meydana gelir:



Bu iki solvalizde, serbest nitrik asit ve amonyanın yanı sıra siyanür ve etoksanyum iyonları meydana gelmekte, buna karşılık nitrat ve amonyum iyonları yok olmakta, dolayısıyla çözeltinin iletkenliği değişmektedir. Hidroliz derecesini veren (3.22) bağıntısının böyle durumlarda solvaliz derecesini hesaplamakta da kullanılabileceği açıktır.

ÖRNEK

Anilin hidroklorür suda hidroliz olarak anilin (zayıf bir baz) ve hidronyum iyonu verir:



0,0108 M anilin hidroklorür çözeltisinin, hidroliz dengesi kurulduktan sonraki eşdeğer iletkenliği $1.186 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ olarak belirlenmiştir. Bu çözelti anilin ile doyurulduğu zaman (yani hidroliz dengesi bütünüyle sola döndürüldüğü zaman) eşdeğer iletkenlik $1.036 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ değerine düşüyor. Aynı derişimdeki tuz asidinin eşdeğer iletkenliğinin $4,117 \times 10^{-2} \text{ S m}^2$ olduğu da bilinmektedir. 0,0108 M anilin hidroklorür çözeltisinin hidroliz derecesini hesaplayınız.

An anilinin sudaki çözeltisinin eşdeğer iletkenliği yok sayılabilecek kadar küçüktür (anilin suda çok az iyonlaşır). Dolayısıyla, $1,036 \times 10^{-2}$ değeri tuzun (anilin hidroklorürün) eşdeğer iletkenliği olarak düşünülebilir. Öyleyse, (3.22) bağıntısından,

$$y = (1,186 \times 10^{-2} - 1,036 \times 10^{-2}) / (4,117 \times 10^{-2} - 1,036 \times 10^{-2}) = 0,0487$$

bulunur. Yani tuzun %4,87 kadarı hidroliz olmuştur.

SORULAR

- 1 İletkenlik
- 2 Az çözün
- 3 İletkenlik nasıl elde
- 4 İletkenlik niçin böy
- 5 Solvaliz c Örnekley
- 6 Baryum s derişimde çözeltinin
- 7 Doymuş ç çıkarıldık sıcaklıkta
- 8 Öz iletken öz iletken sülfatın b
- 9 100 cm^3 elde edil

S_{NaOH}
 κ (S/m)

Çözeltideki normalites

SORUNLAR

- 6 $2,97 \times 10^{-4}$
- 7 $1,575 \times 10^{-4}$

SORULAR-SORUNLAR 3.13

- 1 İletkenlik ölçmelerinin ne gibi uygulamaları vardır?
- 2 Az çözünen bir tuzun çözünürlüğü nasıl belirlenir?
- 3 İletkenlik titrasyonu nedir? Üstün yanları ve kusurları nelerdir? Sonuç nasıl elde edilir?
- 4 İletkenlik titrasyonlarında elde edilen eğri biçimlerine örnekler veriniz ve niçin böyle eğrilerin oluştuğunu açıklayınız.
- 5 Solvaliz derecesi ileletkenlik ölçmelerinden yararlanarak nasıl belirlenir? Örnekleyiniz.
- 6 Baryum sülfatın suda 25°C'deki çözünürlüğü 2,42 mg/dm³ kadardır. Bu derişimdeki çözeltide ayrışmanın tam olduğunu varsayarak, doymuş çözeltinin öz ileletkenliğini hesaplayınız.
- 7 Doymuş gümüş bromür çözeltisinin 25°C'deki öz ileletkenliği, suyunki çıkarıldıktan sonra, $1,174 \times 10^{-5}$ S/m olduğuna göre, gümüş bromürün bu sıcaklıktaki çözünürlüğünü g/dm³ cinsinden hesaplayınız.
- 8 Öz ileletkenliği $1,12 \times 10^{-4}$ S/m olan 25°C'deki su BaSO₄ ile doyuruluyor ve öz ileletkenliğinin $4,63 \times 10^{-4}$ S/m değerine yükseldiği görülüyor. Baryum sülfatın bu sıcaklıktaki çözünürlüğünü mg/dm³ cinsinden hesaplayınız.
- 9 100 cm³ HCl çözeltisinin 7N NaOH ile titrasyonunda aşağıdaki değerler elde edilmiştir:

S_{NaOH} (cm ³)	0,28	0,92	1,38	2,16
κ (S/m)	3,06	1,66	1,54	2,88.

Çözeltideki seyrelmenin yok sayılabileceğini varsayarak, HCl çözeltisinin normalitesini belirleyiniz.

SORUNLARIN YANITLARI

- | | |
|--|-----------------------------|
| 6 $2,97 \times 10^{-4}$ S/m. | 8 2,85 mg/dm ³ . |
| 7 $1,575 \times 10^{-4}$ g/dm ³ . | 9 0,0812 N |

Etkinlik Katsayısı

4.1 ELEKTROLİTİK AYRIŞMA KURAMININ TEMELLERİ

Elektrolit çözeltilerinde görülen, donma noktası düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, geçişme basıncı, vb gibi fiziksel özellikler, aynı derişimdeki elektrolit olmayan çözeltilerde görülenlerden belirgin miktarda büyüktür. Örneğin, 1 m yemek tuzu çözeltisinin gösterdiği geçişme basıncı, 1 m şeker çözeltisinin gösterdiği basıncın iki katına yakındır. J. van't Hoff (1886), geçişme basıncıyla ilgili denklemini elektrolitlere de uygulayabilmek için, sayısal değeri 1'den büyük olan bir ampirik katsayı (i) kullanmıştı: $\Pi = icRT$.

Buna benzer beklenmeyen artışları açıklayabilmek için, S. Arrhenius, 1884'ten başlayarak, **elektrolitik ayrışma kuramını** geliştirmiştir. Bu kurama göre, suda veya diğer polar çözücülerde çözülen tuzlar, asitler veya bazlar, ya tümüyle ya da belirli bir oranda iyonlara ayrışır. Bu iyonlar çözeltiden akım geçirilse de geçirilirse de vardır. Elektrik alanının rolü elektroliti iyonlara ayırştırmak değil, onları belirli bir yöne doğru yönlendirmekten ibarettir. Elektrolit çözeltilerindeki serbestçe hareket edebilen tanecik sayısı, ayrışma olmayan çözeltilerdekinden daha fazladır. Çözeltilerin özelliklerindeki ölçülebilen değişmeler (donma noktası düşmesi, vb), çözeltideki serbest tanecik sayısıyla doğrudan ilişkilidir. Ayrışmaya uğrayan ve dolayısıyla daha fazla tanecik içeren elektrolit çözeltilerinde, bu özellikler, ayrışmaya uğramayan maddelerin çözeltilerindekinden daha belirgin olarak ortaya çıkar. İçindeki maddenin bir kısmı ayrıışmış bulunan bir çözelti seyreltilirse, kütle etkisi yasasına göre

ayrışma

AB

gibi basit
uyguladı
ayrışma s K_{ea} bağıntısı
iyonların
anlatmak
anlatabiliElek
kesrini gö
çözeltide
kurulduğ
iyonlaşma
kadar olac $K_{ea} =$

şeklinde d

Bu
ayrışma k
önceleri hi
gibi etki
düşünüyor
olduğu g
dayanıyor
hemen ar
başladı. Bu
büyük ölçü
çıkış nokta

ayırışma derecesi artar ve bir sınır değere ($1'e$) doğru yaklaşır.



gibi basit bir elektrolitik ayırışma tepkimesine kütle etkisi yasasını uyguladığımızı düşünelim. Bu tepkimenin denge sabiti (elektrolitik ayırışma sabiti),

$$K_{es} = m_A + m_B / m_{AB} \quad (4.2)$$

bağıntısıyla verilecektir. (Burada m ile gösterilen terimler iyonların ve ayırışmamış moleküllerin molal derişimini anlatmaktadır. Kuşkusuz derişimi molar derişim c ile de anlatabilirdik. O zaman K_{es} 'nin sayısal değeri farklı olurdu.)

Elektrolitik ayırışmanın ölçüsü, moleküllerin iyonlara ayırışan kesrini gösteren **ayırışma derecesi α** 'dır. Buna göre, başlangıçta çözeltide bulunan moleküllerin molalitesi m_0 ile gösterilirse, denge kurulduğunda ortamda bulunan iyonların molalitesi $m_0\alpha$, iyonlaşmadan olduğu gibi kalan moleküllerin molalitesi ise $m_0(1-\alpha)$ kadar olacaktır. Öyleyse, (4.2) bağıntısını,

$$K_{es} = m_0\alpha m_0\alpha / m_0(1-\alpha) = m_0\alpha^2(1-\alpha) \quad (4.3)$$

şeklinde de yazabiliriz.

Bu söylediklerimiz, Arrhenius'un önerdiği elektrolitik ayırışma kuramının temel ilkeleridir. Birçok kimyacı bu kuramı önceleri hiç de iyi karşılamamıştı. Bu kimyacılar, klor veya sodyum gibi etkin maddelerin suda serbestçe bulunamayacağını düşünüyordu. Kuşkusuz, bu düşünce, elementin özelliklerinin olduğu gibi, hiç değişmeden, iyonlara geçtiği varsayımına dayanıyordu. Gerçi az sonra bu tür eleştiriler görünmez oldu ama, hemen ardından da kuramın bazı kusurları su yüzüne çıkmaya başladı. Bu kusurlar daha sonra (1912 ile 1925 arasında) kuramın büyük ölçüde elden geçirilmesini gerektirdi. Ama, özgün kuramın çıkış noktaları günümüzde dahi geçerliğini korumaktadır.

SORULAR 4.1

- 1 Elektrolit çözeltileriyle elektrolit olmayan maddelerin çözeltileri arasında ne gibi özellik farkları vardır?
- 2 Arrhenius'un elektrolitik ayrışma kuramının temel ilkeleri nelerdir?
- 3 Arrhenius kuramında ayrışma derecesi kavramı neyi anlatır? Ayrışma derecesi ile ayrışma sabiti matematiksel olarak nasıl bağlanır?

4.2 ARRHENIUS KURAMININ KUSURLARI

Elektrolitik ayrışma kuramında iyonların çözeltideki dağılışı biçiminin çok önemli bir yeri vardır. Van't Hoff'un fiziksel çözelti kuramına dayandırılan Arrhenius kuramında çözeltideki iyonların tıpkı bir gazın molekülleri gibi sürekli ve rastgele hareketler yaptıkları varsayılmaktadır. Böyle düşünülünce gazlarla ilgili yasaların çözeltilere de uygulanması mümkün oluyordu.

Şeker çözeltisi gibi normal çözeltilerde belki durum böyledir ama, bir elektrolit çözeltisindeki iyonların rastgele dağılımı bulunduğunu varsaymak gerçeklere pek uymaz. İyonlar elektrik yüklü olduklarına göre aralarında elektrostatik etkileşmeler olmalıdır. Bu etkileşmeler Arrhenius kuramında hiç hesaba katılmamıştır. Elektriksel kuvvetler oldukça büyük uzaklıklardan bile etkili olabilir. O devirde kuvvetli elektrolit denilen gerçek elektrolitlerde iyonlaşma tam olduğuna göre çözeltideki iyon derişimi yüksektir. Yani iyonlar birbirine oldukça yakındır. Yakın iyonlar arasındaki güçlü elektrostatik etkileşmenin iyonların dağılışı biçimini etkilememesi mümkün değildir. Gerçekte, çözeltideki iyonların, tıpkı iyonlu bir kristaldeki gibi, düzgün bir örneğe göre dağıldıklarını varsaymak daha akla yakındır.

Bir çözeltideki iyonların dağılışı biçimi, mutlak bir düzen sağlamak isteyen elektrostatik enerji ile rastgele hareketleri doğuran ve mutlak bir düzensizlik yaratmak isteyen ısı enerjisinin bileşkesine bağlı olacaktır. Bu enerjiler aşağı yukarı aynı büyüklükte ise, iyonların çözeltideki gerçek dağılımı, rastgele ile düzenli dağılım arasında bir biçim alır. Dağılışı biçimi ayrıca elektrolitlerin yapısına da bağlı olduğu için kesin ve belirli bir iyon

dağılımının
biçimine
geliştirilm

Elek
iyonun ya
ortaya çık
ısısal har
bozamaz.
çevresinde
fazla olur.
meydana g

Arrhe
nedenle, k
uymadığı
arasındaki
etkilemeye
benzer bir
uzantısı o
olmayacağı
özelliklerin
olabileceği
elektriksel
Dolayısıyla
daha önce
elektrostat
engellenme
alanı içine
iletkenliği
doğru değil

Arrhe
aralığında,
0,75-0,95 a
hesaplanan
arasında d
kuvvetli ele
Arrhenius k

dağılımından söz edilemez. Bu nedenle, belirsiz bir dağılım biçimine dayandırılmak zorunda kalan elektrolit kuramının geliştirilmesinde zorluklarla karşılaşılır.

Elektrostatik kuvvetler yalnız başına etkili olsaydı, her bir iyonun yalnızca zıt yüklü iyonlarla çevrili olduğu bir dağılış biçimi ortaya çıkardı (iyonik kristallerdeki gibi). Ama, iyonların rastgele ısısal hareketleri bu düzenlenişi bozmak ister. Tam olarak da bozamaz. Bu iki etkenin bileşkesi olarak, her bir iyonun çevresindeki zıt yüklü iyonların sayısı aynı yüklü olanlardan daha fazla olur. Böylece, Kesim 3.7'de sözünü ettiğimiz iyon atmosferi meydana gelir.

Arrhenius kuramında bu nokta dikkate alınmamıştır. Bu nedenle, kuramdan çıkarılan birçok sonucun denel verilere hiç de uymadığı görülür. Arrhenius, çözeltide dağılmış bulunan iyonların arasındaki etkileşmelerin iyon dağılımını ve hareketini etkilemeyeceğini, iyonların her zaman ideal gazdaki molekülle benzer bir dağılım göstereceğini varsayıyordu. Bu varsayımın uzantısı olarak, tek tek iyonların özelliklerinin derişime bağlı olmayacağını, ancak, çözeltinin bir bütün halinde gösterdiği bazı özelliklerin çözünmüş taneciklerin toplam sayısı ile orantılı olabileceğini düşünüyordu. Buna göre, örneğin, çözeltinin elektriksel iletkenliği yalnızca iyonların sayısına bağlıdır. Dolayısıyla, iletkenlik ayrışma derecesinin bir ölçüsüdür. Oysa, daha önce Kesim 3.7'de de belirttiğimiz gibi, yüksek derişimlerde elektrostatik etkileşmelerin artmasıyla iyon hareketleri engellenmeye başlamaktadır. Yani, iyonların belirli bir elektrik alanı içindeki hızı derişim arttıkça azalmaktadır. Bu nedenle, iletkenliği ayrışma derecesinin kesin bir ölçüsü olarak görmek doğru değildir.

Arrhenius'un klasik kuramına göre, 0,01-0,1 m derişim aralığında, kuvvetli elektrolit çözeltilerindeki ayrışma derecesi 0,75-0,95 arasında olmaktadır. Böyle olunca, (4.3) bağıntısından hesaplanan elektrolitik ayrışma sabitleri de 0,006 ile 0,100 arasında değişir; yani sabit kalmaz. Ayrıca, çeşitli ip uçları, kuvvetli elektrolit denilen maddelerin ayrışma derecesinin, Arrhenius kuramından hesaplanandan büyük olduğunu gösteriyor.

Tuz çözeltilerinin soğurma spektrumunda (Raman spektrumu), derişik çözeltilerde bile, ayrıışmamış molekülleri işaret eden bir çizgi veya bant görünmüyor. Oysa, kütle etkisi yasasına göre, fark edilebilecek miktarda ayrıışmamış molekülün ortamda bulunması gerekirdi. Tuzların seyreltik çözeltilerinde ayrıışmamış moleküllerin bulunmadığını gösteren başka bir dolaylı ip ucu da, diğer birçok özeliğın (ısı sığası, kırma indisi, tepkime ısısı, vb) iyonlarla ve çözücüyle ilgili verilerden çıkarak, ayrıışmamış moleküllerin hesaba katılmasına gerek kalmadan yeterli incelikte hesaplanabilmesidir. Böyle olunca, klasik elektrolitik ayrıışma kuramının yalnızca potansiyel elektrolitlere uygulanabileceğini söylemek yanlış olmaz. (4.3) bağıntısı da, iyon etkinliğiyle ilgili bir düzeltme yapılarak potansiyel elektrolitlere uygulanabilir.

Arrhenius kuramındaki zayıf noktalar, bilim adamlarını, kuvvetli elektrolitler kuramı için yeni temel taşları aramaya yöneltmiştir. J. van Laar elektrostatik kuvvetlerin de hesaba katılması gereğine değinmiştir (1894). W. Sutherland (1902), A. Hantzsh (1906) ve N. Bjerrum (1906), kuvvetli elektrolitlerde (şimdi kullandığımız terimle gerçek elektrolitlerde) tam iyonlaşma ve tam ayrıışma olduğu varsayımını geliştirmişlerdir. Daha sonra, N. Bjerrum, S. Milner (1912) ve J. Ghosh (1918), bu varsayıma dayanan yeni bir kuvvetli elektrolit kuramı geliştirmişler, fakat pek başarı sağlayamamışlardır. Elektrolitlerin modern elektrostatik kuramının temelleri, biraz daha sonra, 1923'te, P. Debye ve E. Hückel tarafından atılmıştır.

SORULAR 4.2

- 1 Elektrolitik ayrıışma kuramını gerektiren nedenleri anlatınız.
- 2 Arrhenius kuramının temel ilkelerini açıklayınız.
- 3 Elektrolit çözeltilerindeki tanecik dağılımı, elektrolit olmayan çözeltilerdeki dağılıma uyar mı? Niçin? Dağılımı neler etkiler?
- 4 Arrhenius kuramında dikkate alınmamış noktalar hangileridir?
- 5 Günümüzde Arrhenius kuramı hangi alanda uygulanabilir? Neden?

4.3 ELEKTROLİT ETKİNLİK KATSAYISI

Etkinlik, kullanıma Cözeltiler her zaman kaynama yükselmeyi olmayabilir olabilir, vb. maddenin madde yok gösteren özellikleri, e az miktar gerçekleşme gerçek çöze kavramdır. diyebiliriz.

Etkinlik çoğunlukla değerini bu katsayıyla özellikleri de durumlarda etkinlik ka

Etkinlik

Etkinlik bir orantı değıştikçe e değışir. D kalmaz. Ör olmaz. Etkin kullanılan b ile anlatılıyor

4.3 ELEKTROLİT ÇÖZELTİLERİNDE ETKİNLİK KATSAYISI

Etkinlik, ideal halden sapmaları açıklarken derişim yerine kullanılmak üzere tanımlanmış termodinamik bir kavramdır. Çözeltilerde bulunan maddeler derişimlerinden beklenen etkileri her zaman eksiksiz olarak gösteremezler. Örneğin, bir çözeltinin kaynama noktası içindeki madde miktarından beklenen kadar yükselmeyebilir. Geçişme basıncı derişimden beklendiği kadar olmayabilir. Elektrotlardaki yük birikimi beklenenden daha az olabilir, vb. Böyle durumlarda, çözeltiyi hazırlamakta kullandığımız maddenin bir kısmı sanki ortadan yok olmuş gibidir. Kuşkusuz madde yok olmamakta, fakat var olduğu halde beklenen etkiyi gösterememektedir. Bunun sonucu olarak, çözeltinin görünen özellikleri, eğer konulan madde tam olarak etkili olabilseydi daha az miktarda madde tarafından sağlanabilecek bir düzeyde gerçekleşmektedir. İşte, *etkinlik* (a) olarak tanımlanan kavram, gerçek çözelti derişimini değil, etkili olabilen derişimi gösteren bir kavramdır. Dolayısıyla etkinlik yerine *etkin derişim* de diyebiliriz.

Etkinlik ve derişim birbirine doğrudan bağlıdır. Etkinlik çoğunlukla derişimden küçük olduğuna göre, etkinliğin sayısal değerini bulmak için derişimin sayısal değerini 1'den küçük bir katsayıyla çarpmak gerekir. (Bazı durumlarda çözeltinin görünen özellikleri derişimden beklenenden daha fazla olabilmektedir. Böyle durumlarda katsayının 1'den büyük olacağı açıktır.) Bu katsayıya *etkinlik katsayısı* deniyor:

$$\text{Etkinlik} = \text{Etkinlik katsayısı} \times \text{Derişim}.$$

Etkinlik katsayısı, aynı bir elektrolit için bile sabit değildir; bir orantı sabiti gibi görülmemelidir. Elektrolitin derişimi değiştikçe etkinlik katsayısı da değişir; ama farklı bir oranda değişir. Dolayısıyla etkinlik derişime hep aynı oranda bağlı kalmaz. Örneğin, derişim iki kat yapılırsa etkinlik de iki kat olmaz. Etkinlik katsayısının sayısal değerinin derişimi anlatmakta kullanılan birimlere de bağlı olacağı açıktır. Derişim molalite (m) ile anlatılıyorsa, etkinlik katsayısı buna göre bir sayısal değer alır

ve **molar etkinlik katsayısı** (γ) olarak adlandırılır. Derişim molarite (c) ile anlatılırsa, etkinlik katsayısının sayısal değeri değişir ve adı da **molar etkinlik katsayısı** (γ) olur. Derişim mol kesri (x) ile anlatılıyorsa, **oransal etkinlik katsayısı** (f) söz konusudur:

$$a = \gamma m = \gamma c = f x. \quad (4.4)$$

Bütün bu bağıntılar çözeltide bulunan belirli tek bir birim için geçerlidir. Örneğin, glukoz suda çözülünce tek tek glukoz molekülleri ortaya çıkar. Böyle bir çözeltide hesaplanan etkinlik katsayısı glukoz moleküllerinin etkinlik katsayısıdır. [Etkinlik katsayısını, derişimini bildiğimiz çözeltinin etkinliğini herhangi bir yöntemle (donma noktası düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, vb) belirledikten sonra (4.2) bağıntısından hesaplarız.] Ama, çözünen madde suda serbest iyonlar oluşturuyorsa (bir elektrolit ise), (4.2) bağıntısını oluşturan her tür iyon için (farklı birimler için) ayrı ayrı yazmak gerekir.

Örneğin, suda belirli bir miktar sodyum klorür çözersek, çözeltideki sodyum ve klor iyonlarının derişiminin ne olacağını biliriz; ikisinin derişimi aynıdır ve tuzun derişimi kadardır. Ama iki iyonun etkinlikleri ve dolayısıyla etkinlik katsayıları farklı olabilir. Bu nedenle (4.2) bağıntısını iki tür iyon için ayrı ayrı yazmak gerekir: $a_{Na^+} = m_{Na^+} \gamma_{Na^+} = a_+$ ve $a_{Cl^-} = m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-} = a_-$.

İyon türlerinin ayrı ayrı etkinliklerini nasıl belirleriz? Yalnızca Na^+ , veya yalnızca Cl^- iyonları içeren çözelti yapma olanağı bulunmadığına göre iyon türlerinin tek tek etkinliğini belirlemek de mümkün değildir. Çözünmüş bir tuzun (tek tek iyonların değil, elektrolitin kendisinin) etkinliği, buhar basıncı değişmesinden, donma noktası değişmesinden veya çözünürlük verilerinden hesaplanabilir. Elektrolitlerin etkinliğini ve etkinlik katsayısını belirlemek için kullanılan diğer bir özgün ve çok kullanışlı yöntem de potansiyometrik yöntemdir. Ama bütün bu yöntemler, ayrılmış olsun veya olmasın, çözünmüş tuzun bir bütün halindeki termodinamik özelliklerini yansıtan sonuçlar verir. Oysa, farklı türdeki iyonların özellikleri de farklıdır. Dolayısıyla, hiç olmazsa ilke olarak, termodinamik özellikleri her tür iyon için

ayrı ayrı potansiyelli potansiyelli eksi iyon bağıntıları

$$\mu_+ = \mu_- = \mu$$

şeklinde ya iyonların m

Termo paylaşırar düşen pa belirleyeme belirlediğim iyonun top ancak iyo belirlemiş o

Örneğ elektrolitini bağıntılarda çıkmaktadır çarpımı orta göre, **ortal** etkinliklerin kavram düş

$$a_+ = (a_-)$$

Kuşkusuz bu

$$a_+ a_- = a$$

biçiminde de tanımlanınca yapmak ger

ayrı ayrı düşünmek gerekir. Örneğin, bir tuzun kimyasal potansiyeli μ 'ü, ayrı ayrı iyon türlerinin kimyasal potansiyellerinin toplamı olarak düşünmeliyiz: $\mu = \mu_+ + \mu_-$. Artı ve eksi iyon türlerinin kimyasal potansiyellerini ise termodinamik bağıntılardan,

$$\begin{aligned}\mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln a_+ = \mu_+^0 + RT \ln m_+ + RT \ln \gamma_+ \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln a_- = \mu_-^0 + RT \ln m_- + RT \ln \gamma_-\end{aligned}$$

şeklinde yazabiliriz. Buradaki γ_+ ve γ_- , derişimleri m_+ ve m_- olan iyonların molal etkinlik katsayılarını göstermektedir.

Termodinamik özellikleri kuramsal olarak her iyon türüne paylaştırarak yazabiliriz ama, bu özelliklerde her bir iyon türüne düşen payı, bazı varsayımlara başvurmadan deneyle belirleyemeyiz. Hangi yöntemi kullanırsak kullanalım, deneyle belirlediğimiz özellik değişimleri, daima, maddeyi oluşturan her tür iyonun topluca sorumlu olduğu değişimlerdir. Dolayısıyla, biz ancak iyon türlerinin ortalama termodinamik niceliklerini belirlemiş oluruz.

Örneğin, (4.1) tepkimesine göre ayrışmaya uğrayan bir AB elektrolitinin denge sabiti bağıntısında (veya buna benzer bütün bağıntılarda), iyon derişimleri daima m_+m_- çarpımı şeklinde ortaya çıkmaktadır. Derişim yerine etkinlik yazılırsa bu sefer de a_+a_- çarpımı ortaya çıkacaktır. a_+ ve a_- 'yi ayrı ayrı belirleyemediğimize göre, **ortalama iyon etkinliği** a_{\pm} olarak adlandırılan ve iyon etkinliklerinin geometrik ortalaması olarak tanımlanan yeni bir kavram düşünmek zorunda kahrız:

$$a_{\pm} = (a_+a_-)^{1/2} \quad (4.5)$$

Kuşkusuz bu bağıntı,

$$a_+a_- = a_{\pm}^2 \quad (4.6)$$

biçiminde de yazılabilir. Böylece bir **ortalama etkinlik** kavramı tanımlanınca, aynı şeyi etkinlik katsayısı ve derişim için de yapmak gerekir ve **ortalama iyon derişimi** ve **ortalama**

etkinlik katsayısı kavramları ortaya çıkar:

$$m_{\pm} = (m_+ m_-)^{1/2} \quad m_+ m_- = m_{\pm}^2 \quad (4.7)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \quad \gamma_+ \gamma_- = \gamma_{\pm}^2 \quad (4.8)$$

Molal derişim için yaptığımız bu işlemleri molar derişim ve mol kesri için de yaparak benzer bağıntılar elde edebileceğimiz açıktır. (Bunları türetiniz.)

Kullandığımız elektrolit AB gibi basit bir elektrolit olmayabilir. O zaman bütün bu bağıntılar o elektrolite uygun olarak değişecektir. Genel bir hal olarak, iki tür iyon içeren $A_x B_y$ gibi bir elektrolit üzerinde düşünelim. Böyle bir elektrolitin ayrışma dengesi, $A_x B_y \leftrightarrow x A^{+m} + y B^{-n}$ biçiminde olacağına göre, elektrolitik ayrışma sabiti bağıntısı, $K_{ea} = a_{A^{+m}}^x a_{B^{-n}}^y / a_{A_x B_y}$ biçiminde olacaktır. Buna göre ortalama etkinlik (geometrik ortalama),

$$a_{\pm} = (a_+^x a_-^y)^{1/(x+y)} \quad (4.9)$$

olur. Bunu,

$$a_+^x a_-^y = a_{\pm}^{x+y} \quad (4.10)$$

biçiminde de yazabiliriz. Böyle bir elektrolitin ortalama iyon derişimi,

$$m_{\pm} = (m_+^x m_-^y)^{1/(x+y)} \quad m_+^x m_-^y = m_{\pm}^{x+y} \quad (4.11)$$

olacağı gibi, ortalama etkinlik katsayısı da,

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^x \gamma_-^y)^{1/(x+y)} \quad \gamma_+^x \gamma_-^y = \gamma_{\pm}^{x+y} \quad (4.12)$$

denklemleriyle verilir.

Ortalama etkinlik, ortalama iyon derişimi ve ortalama etkinlik katsayısı kavramlarını böylece tanımladıktan sonra, (4.4) bağıntısını bu kavramlara uygulayabiliriz:

$$a_{\pm} =$$

Deneyle
çeşitli yö
değerini d

ÖRNEK

1 $LaCl_3$ ün
0,0082 c
hesaplay

(4.13) ba
bilmek g

$$m_{\pm} =$$

bulunur.

$$\gamma_{\pm} = 0$$

olarak he

2 1000 g su
 $SnCl_2$ nin
(a) ort
(b) ort

(a) m_{\pm}

m_{\pm}

(4.1

(b)(4.1

Gerçek
belirlemekt
(1) Donma
basıncında
ölçmelerinde
çözünürlükl
de vardır.

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} c_{\pm} = f_{\pm} x_{\pm} . \quad (4.13)$$

Deneyle belirlenemeyen a_{+} ve a_{-} gibi niceliklerin tersine, a_{\pm} 'yi çeşitli yöntemlerle bulmak mümkündür. Dolayısıyla, eğer m_{\pm} değerini de biliyorsak, γ_{\pm} değerini hesaplayabiliriz.

ÖRNEKLER

- 1 LaCl_3 'ün 0,0050 molal çözeltisindeki ortalama etkinliği 25°C 'de 0,0082 olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıktaki ortalama etkinlik katsayısını hesaplayınız.

(4.13) bağıntısını uygulayabilmek için ortalama iyon derişimini de bilmek gerekir. (4.11) bağıntısından,

$$m_{\pm} = [0,0050^1 (3 \times 0,0050)^3]^{1/(1+3)} = 1,14 \times 10^{-2}$$

bulunur. Öyleyse, (4.13) bağıntısından,

$$\gamma_{\pm} = 0,0082 / 0,014 = 0,72$$

olarak hesaplanır.

- 2 1000 g suda 0,010 mol SnCl_2 ve 0,100 mol NaCl çözülmüştür. SnCl_2 'nin ortalama etkinlik katsayısı 0,40 olduğuna göre,
(a) ortalama iyon derişimini,
(b) ortalama etkinliği bulunuz.

$$(a) m_{\text{Sn}^{2+}} = 0,0100;$$

$$m_{\text{Cl}^{-}} = m_{\text{Cl}^{-}(\text{NaCl'den})} + m_{\text{Cl}^{-}(\text{SnCl}_2\text{'den})} = 0,100 + 2 \times 0,010 = 0,120.$$

$$(4.11) \text{ bağıntısına göre, } m_{\pm} = (0,010 \times 0,120^2)^{1/(1+2)} = 0,0524.$$

$$(b) (4.13) \text{ bağıntısından, } a_{\pm} = 0,0524 \times 0,40 = 0,021.$$

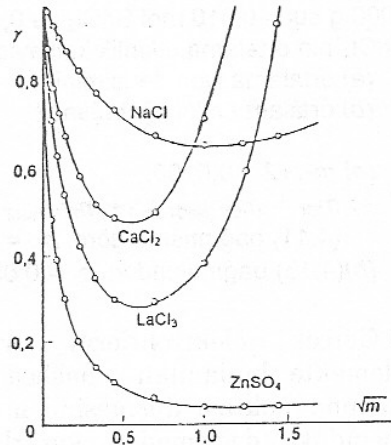
Gerçek elektrolitlerin ortalama etkinlik katsayısını belirlemekte kullanılan başlıca üç denel yöntem vardır: (1) Donma noktası düşmesinden yararlanan yöntem; (2) Buhar basıncındaki değişmeden yararlanan yöntem; (3) Potansiyel ölçmelerinden yararlanan yöntem. Bu üç yöntemden başka, çözünürlüklerden ve ayrışma sabitlerinden yararlanan yöntemler de vardır. (Etkinlik katsayısı belirleme yöntemlerinin bazılarını

DİZELGE 4.1 Çeşitli elektrolitlerin 25°C'deki ortalama molal etkinlik katsayıları.

<i>m</i>	HCl	NaCl	KCl	HBr	NaOH	CaCl ₂	ZnCl ₂	H ₂ SO ₄	LaCl ₃	ZnSO ₄
0,001	0,966	0,966	0,966	-	-	0,888	0,881	-	0,853	0,734
0,005	0,930	0,928	0,927	0,930	-	0,789	0,767	0,643	0,716	0,477
0,01	0,906	0,903	0,902	0,906	0,899	0,732	0,708	0,545	0,637	0,387
0,02	0,878	0,872	0,869	0,879	0,860	0,669	0,642	0,455	0,552	0,298
0,05	0,833	0,821	0,816	0,838	0,802	0,584	0,556	0,341	0,417	0,202
0,10	0,798	0,778	0,770	0,805	0,759	0,524	0,502	0,266	0,356	0,148
0,20	0,768	0,732	0,719	0,782	0,719	0,491	0,448	0,210	0,298	0,104
0,50	0,769	0,679	0,652	0,790	0,680	0,510	0,376	0,155	0,303	0,063
1,00	0,811	0,656	0,607	0,871	0,677	0,725	0,325	0,131	0,387	0,044
1,50	0,898	0,655	0,586	-	0,671	-	0,290	-	0,583	0,037
2,00	1,011	0,670	0,577	-	0,685	1,554	-	0,125	0,954	0,035
3,00	1,31	0,72	0,57	-	-	3,38	-	0,14	-	0,04

Kesim 4.9 ve Kesim 8.1'de göreceğiz.) Bütün bu yöntemlerin verdiği sonuçlar birbirine iyice uymaktadır. Dizelge 4.1'de, bazı elektrolitlerin çeşitli derişimlerdeki çözeltilerinden deneyle bulunan ortalama molal etkinlik katsayıları verilmiştir.

Bu değerlerin incelenmesinden ilginç sonuçlar çıkmaktadır. Hemen bütün elektrolitlerde derişim artınca etkinlik katsayıları önce küçülmekte, bir minimumdan geçtikten sonra yine büyümeye başlamaktadır. Dizelge 4.1'de verilen değerlerin bazılarını Şekil 4.1'deki gibi bir grafiğe geçirirsek durumu daha iyi görebiliriz. Etkinlik katsayısının derişim arttıkça küçülmesi etkinliğin (etkin derişimin) gerçek değerinden gitgide daha küçük olmaya başlaması demektir. Demek ki, derişim arttıkça çözelti ideallikten gitgide uzaklaşmaktadır. Büyük derişimde iyonlar daha yakın olduğuna ve birbirini daha çok etkilediğine göre böyle olması normaldir. İyonlar birbirini çekerek yapmaları gereken hareketleri engeller ve etkinlik

**ŞEKİL 4.1** Çeşitli elektrolitlerin ortalama etkinlik katsayılarının derişimle değişimi.

düşer. An
başlamak
çıkma
nasıl açık

Dize
sınıfında
çözeltiler
(NaCl, vb
0,90 dola
derişimde
sınıfında
(ideal hal
anlaşıla
etken iyo
değerlik
özelikler
katsayısı
iyonun tü
uzaklaşıl
göstermey
elektrolit
olmaktadı
inceleyece

Dize
elektroliti
büyükse,
olmaktadı
elektroliti
yakındır
için de
değerlikler
çözeltiler
olmuştur.
değerlikler
0,853'tür;
çıkıyor.

düşer. Ama, derişim daha da artınca etkinlik katsayısı büyümeye başlamakta, hatta bazı elektrolitlerde gerçek derişimin de üstüne çıkmaktadır (etkinlik katsayısı 1'den büyük olmaktadır). Bunu nasıl açıklayacağız?

Dizelge 4.1'de göze çarpan başka bir özellik, aynı değerlik sınıfındaki elektrolitlerin etkinlik katsayısının, seyreltik çözeltilerde birbirine çok iyi uymasudur. Örneğin, 1-1 elektrolitlerin (NaCl , vb) 0,01 m derişimli çözeltilerindeki etkinlik katsayıları hep 0,90 dolayındadır. Oysa, 2-1 elektrolitlerin (CaCl_2 , vb) aynı derişimdeki etkinlik katsayısı 0,70 dolayındadır. Aynı değerlik sınıfındaki elektrolitlerde görülen bu uygunluk, derişim azaldıkça (ideal hale yaklaşıldıkça) çok daha iyi olmaktadır. Bundan da anlaşılacağı gibi, ideal halde etkinlik katsayısını belirleyen başlıca etken iyonların elektrik yükleridir. Yükler aynı kaldıkça (aynı değerlik sınıfında) etkinlik katsayısı iyonun türüne ve başka özelliklerine bağlı olmadan aynı kalmakta, yükler değişince etkinlik katsayısı kesin ve belirli bir değişme göstermekte, fakat gene iyonun türüne bağlı olmamaktadır. Derişim artınca ideallikten uzaklaşıldığı ve iyon yüklerinden başka etkenler de kendini göstermeye başladığı için, aynı değerlik sınıfında bulunan elektrolitlerin etkinlik katsayıları artık birbirine benzemez olmaktadır. Bütün bu etkenleri daha sonra ayrıntılarıyla inceleyeceğiz.

Dizelge 4.1'den çıkarılan üçüncü bir sonuç da şudur: elektroliti oluşturan iyonların değerliklerinin çarpımı ne kadar büyükse, etkinlik katsayısı ideal değerden o kadar farklı olmaktadır. Örneğin, HCl 'de iyon değerliklerinin çarpımı 1'dir. Bu elektrolitin 0,001 molal çözeltisindeki etkinlik katsayısı da 1'e çok yakındır (0,996). Arada 0,034 kadar bir fark vardır. NaCl ve KCl için de bu kadar bir sapma görülmektedir. Oysa, iyon değerliklerinin çarpımı 2 olan CaCl_2 'nin aynı derişimli çözeltisindeki etkinlik katsayısı 0,888'dir ve fark 0,112 kadar olmuştur. ZnCl_2 'deki sapma da aşağı yukarı bu kadardır. İyon değerliklerinin çarpımı 3 olan LaCl_3 'ün etkinlik katsayısı 0,853'tür; fark 0,147'ye çıkmıştır. ZnSO_4 'te ise fark 0,266'ya çıkıyor.

SORULAR-SORUNLAR 4.3

- 1 Etkinlik ne demektir? Böyle bir kavram niçin tanımlanmıştır? Etkinlik derişime nasıl bağlıdır?
- 2 Etkinlik katsayısı nedir? Kaç çeşittir?
- 3 Çözeltilerdeki iyonların her bir türünün etkinlik katsayısı ayrı ayrı bulunabilir mi? Niçin? AB gibi basit bir elektrolitte iyonların ortalama etkinlik katsayısı tuzun etkinlik katsayısına nasıl bağlıdır? Bağintıyı çıkarınız.
- 4 A_xB_y gibi bir elektrolitin ortalama iyon derişimini veren bağintıyı çıkarınız.
- 5 Ortalama etkinlik katsayısı denel olarak ne gibi yöntemlerle belirlenebilir?
- 6 Çeşitli derişimlerde belirlenen ortalama etkinlik katsayılarının incelenmesinden çıkan düzenlilikler nelerdir? Bu düzenlilikler, etkinlik katsayısının oluşma mekanizması hakkında bize ne gibi ip uçları vermektedir?
- 7 Bir Na_3PO_4 çözeltisindeki iyonların ortalama etkinlik katsayısı 0,887 olarak belirlenmiştir. Tuzun etkinlik katsayısını, yani γ_{\pm} çarpımını hesaplayınız.
- 8 0,1 m $CaCl_2$ çözeltisinin etkinlik katsayısı 0,515 olduğuna göre, iyonların ortalama etkinlik katsayısını hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

7 0,619.

8 0,802.

4.4 YABANCI TUZLARIN ETKİSİ
İYON GÜCÜ

Bir elektrolit çözeltisine (örneğin NaCl çözeltisine) başka tuzlar (örneğin KI, vb) katılırsa elektrolitin etkinlik katsayısının değiştiği görülür. Bu değişme Şekil 4.1'deki eğrileri izleyerek sağa doğru kayma biçimindedir. Yani, katılan yabancı iyonlar söz konusu elektrolitin iyon derişimini artırıyor ve dolayısıyla onun iyonlarının etkinliğini düşürüyor gibidir. (Kuşkusuz bu söylenenler eğrinin minimumdan önceki kısmı içindir.) Katılan tuzun iyonlarının yükleri ne kadar büyükse, elektrolitin etkinlik katsayısındaki değişme de o kadar büyük olur.

Dem
karışım
yalnızca
Çözeltilde
Bu neden
bağlı ola
tanımlan
iyon gücü

$$\mu = -$$

bağintısı
iyonların
Demek ki
iyonun m
molarite ö
bütün çarp

ÖRNEK

1 0,01 m

Çözeltilde
0,01 m v
olur. Yal
daima d
1-1 elek

2 0,01 m

$$m_{Ca^{2+}} \\ \mu = (0$$

3 0,2 mola

$$m_{K^+} = \\ \mu = (0$$

4 0,01 m

hesaplay

$$m_{Na^+} \\ \mu = (0$$

Demek ki, birkaç elektrolitin çözülmesiyle oluşan elektrolit karışımlarındaki tuzlardan herhangi birinin etkinlik katsayısı, yalnızca o tuzun derişimini dikkate alarak hesaplanamaz. Çözeltideki diğer iyonların katkılarını da hesaba katmak gerekir. Bu nedenle, çözeltideki bütün iyonların derişimlerine ve yüklerine bağlı olan ve **iyon gücü** μ olarak adlandırılan bir kavram tanımlanmıştır (G. N. Lewis ve M. Randall, 1921). Bir çözeltinin iyon gücü,

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (4.14)$$

bağıntısından hesaplanır. Bağıntıdaki m_i simgesi çözeltideki iyonların molalitetlerini, z_i simgesi ise yüklerini göstermektedir. Demek ki, bir çözeltinin iyon gücü, çözeltide bulunan her bir iyonun molal derişimini (seyreltik çözeltilerde molalite yerine molarite de kullanılabilir) o iyonun yükünün karesiyle çarparak ve bütün çarpımları toplayıp ikiye bölerek bulunmaktadır.

ÖRNEKLER

- 1 0,01 m NaCl çözeltisinin iyon gücünü hesaplayınız.

Çözeltide yalnızca Na^+ ve Cl^- iyonları vardır. Bunların derişimleri 0,01 m ve yükleri 1'dir. Buna göre, $\mu = (0,01 \times 1^2 + 0,01 \times 1^2)/2 = 0,01$ olur. Yalnızca bir tek 1-1 elektrolit içeren çözeltilerde iyon gücünün daima derişime özdeş olacağı görülüyor. Fakat birkaç tane 1-1 elektrolit karıştırılmışsa iyon gücü derişimden farklı olur.

- 2 0,01 m kalsiyum klorür çözeltisinin iyon gücünü hesaplayınız.

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = 0,01 \text{ m} \quad m_{\text{Cl}^-} = 2 \times 0,01 = 0,02 \text{ m}$$

$$\mu = (0,01 \times 2^2 + 0,02 \times 1^2)/2 = 0,03.$$

- 3 0,2 molal K_2SO_4 çözeltisinin iyon gücünü bulunuz.

$$m_{\text{K}^+} = 2 \times 0,2 = 0,4 \text{ m} \quad m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,2 \text{ m}$$

$$\mu = (0,4 \times 1^2 + 0,2 \times 2^2)/2 = 0,6.$$

- 4 0,01 m NaCl ve 0,01 m Na_2SO_4 içeren bir çözeltinin iyon gücünü hesaplayınız.

$$m_{\text{Na}^+} = 0,01 + 2 \times 0,01 = 0,03 \text{ m} \quad m_{\text{Cl}^-} = 0,01 \text{ m} \quad m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,01 \text{ m}$$

$$\mu = (0,03 \times 1^2 + 0,01 \times 1^2 + 0,01 \times 2^2)/2 = 0,04.$$

Bu örneklerden görüldüğü gibi, kalsiyum klorür çözeltisinin iyon gücü aynı derişime sahip sodyum klorür çözeltisinin üç katıdır. Eğer termodinamik özelliklerden yalnızca çözeltinin derişimi sorumlu olsaydı, bu iki çözeltinin termodinamik özellikleri (örneğin etkinlik katsayıları) ancak 3/2 oranında farklı olurdu (NaCl çözeltisindeki iyon derişim 2 m ise, CaCl_2 çözeltisindeki 3 m'dir). Oysa durum böyle değildir. Çünkü iyon güçlerinin oranı derişimlerin oranından farklıdır. Eğer kalsiyum klorür çözeltisi iyon gücü 0,01 olacak biçimde seyreltilirse (0,0015 m kadar), etkinlik katsayısı 0,01 m sodyum klorür çözeltisinininkine oldukça iyi uyar. 0,1 m'den daha seyreltik çözeltilerde, iyon gücü aynı olan bütün çözeltilerin etkinlik katsayısı hemen hemen aynıdır. Aradaki küçük farklar, gelecek kesimde göreceğimiz gibi, iyon değerliklerinin ikinci bir defa daha etkili olmasından gelir.

SORULAR-SORUNLAR 4.4

- 1 İyon gücü kavramına niçin gerek duyulmuştur?
- 2 Çözeltilerin iyon gücü nasıl hesaplanır?
- 3 Aşağıda sıralanan çözeltilerin iyon güçlerini hesaplayınız.
 - (a) 0,3 m CaCl_2
 - (b) 0,3 m Na_3PO_4
 - (c) 0,1 m Na_2SO_4 + 0,2 m NaCl
 - (ç) 0,0078 m CH_3COOH ($\alpha = 0,048$) + 0,5 m dioksan
 - (d) 0,025 m NaCl
 - (e) 0,025 m CuSO_4
 - (f) 0,025 m LaCl_3
 - (g) 0,05 m KBr
 - (ğ) 0,05 m $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
 - (h) 0,05 m $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

SORUNLARIN YANITLARI

- | | | |
|---|-----------------------------|-----------|
| 3 | (a) 0,9; | (e) 0,10; |
| | (b) 1,8; | (f) 0,15; |
| | (c) 0,5; | (g) 0,05; |
| | (ç) $3,74 \times 10^{-4}$; | (ğ) 0,05; |
| | (d) 0,025; | (h) 0,75. |

4.5 DI

Çözeltiler
hesaplam
1919'da
denklemler

log γ

Bu denkle
n, bir mol
noktası
denklemler
değerlere

Dah
tarihsel b
1923 yılı
dayanan
buna da
hesaplam
denklemler
denklemler
sonuçların
kuramının
çözeltiler
görüşler ö

Deb
ayrışmaya
bütünüyle
özelliklerin
termal ha
çözücü m
hesaba ka

Sons
kuvvetleri
Böyle du

4.5 DEBYE-HÜCKEL KURAMI

Çözeltilerin öbür özelliklerinden yararlanarak etkinlik katsayılarını hesaplamaya yarayacak bir matematiksel bağıntı bulma çabaları 1919'da Lewis ve Linhart tarafından çıkarılan ampirik bir denklemle ilk sonuçlarını vermiştir:

$$\log \gamma = -\beta(\alpha + 1)c^{1/2}/2,303n\lambda\alpha. \quad (4.15)$$

Bu denklemdeki α ve β , elektrolitin türüne göre değişen sabitlerdir. n , bir molekülden oluşan iyon sayısını, λ ise kuramsal molal donma noktası düşmesini ($RT^2/55,5\Delta H$) göstermektedir. Bu ampirik denklemle, birçok tuzun çeşitli derişimdeki etkinlik katsayısı denel değerlere $\pm 0,01$ kadar yakın olarak hesaplanabiliyordu.

Daha sonra başka denklemler de önerilmiştir. Bugün artık tarihsel bir değer taşıyan bu denklemlerin üzerinde durmayacağız. 1923 yılına gelince, P. Debye ve E. Hückel, sağlam bir temele dayanan istatistiksel bir elektrolit çözeltisi kuramı tasarladılar ve buna dayanarak seyreltik çözeltilerin etkinlik katsayısını hesaplama olanağını veren bir denklem çıkardılar. Bu denklemin çıkarılışında birçok basitleştirmeler yapıldığı için denklem ancak ideale yakın (çok seyreltik) çözeltilerde deney sonuçlarına uygun değerler verebilmektedir. Ama, Debye-Hückel kuramının asıl önemi, elektrolit çözeltilerinin yapısı ve çözeltilerdeki iyonlar arası etkileşmeler hakkında gerçeğe uygun görüşler önermesinden gelmektedir.

Debye-Hückel kuramında gerçek elektrolitlerin tam bir ayrışmaya uğradıkları kabul edilmiştir. Böylece oluşan, birbirinden bütünüyle ayrı ve bağımsız iyonların oluşturduğu çözeltilerin özelliklerinin, iyonların arasında etkin coulomb kuvvetleriyle termal hareketlerin bileşkesi olarak ortaya çıktığı düşünülmüş, çözücü molekülleriyle iyonların arasında olabilecek etkileşmeler hesaba katılmamıştır.

Sonsuz seyrelimdeki çözeltilerde iyonlar arasındaki coulomb kuvvetlerinden doğan etkileşmelerin sıfır olduğu varsayılabilir. Böyle durumlarda iyonlar birbirini etkilemeden, düzensiz ve

rasgele termal hareketler yapar. Demek ki, sonsuz seyrelimdeki bir çözelti ideal gazinkine benzer bir modelle anlatılabilir. Böyle bir modelde iyonlar yalnızca, sıcaklıklarıyla orantılı bir termal enerjiye (kT enerjisine) sahiptir. Çözelti sonsuz seyreltik değilse, termal enerjinin yanı sıra, iyonların sonsuz uzaklıktan aynı veya zıt yüklü başka bir iyonun yanına getirilmesiyle ilgili artı veya eksi bir elektriksel potansiyel enerji de söz konusu olur.

Elektrolit çözeltilerinde yalnızca ısı enerjisi etkin olsaydı, iyonlar çözeltinin içinde ideal gaz moleküllerinkine benzer rastgele hareketler yapıp duracaklardı. Tersine, yalnızca elektriksel potansiyel enerji etkin olsaydı, her iyonun çevresinde zıt yüklü iyonların oluşturduğu bir iyon atmosferi meydana gelecek, çözeltinin içinde iyon kristallerinin yapısını andırır bir iyon örgüsü kurulacaktı. Gerçek çözeltilerdeki iyonlar ise, kendilerini rastgele dağıtmaya çalışan kT termal enerjisi ile, bununla sürekli çatışan ve düzgün bir örgü meydana getirmeye çalışan elektriksel potansiyel enerjinin etkisi altındadır.

Debye-Hückel kuramına göre, iyonlu çözeltilerin ideal halden (ideal gaz benzeri düzensiz bir yapıdan) sapmasının nedeni *yalnızca* iyon yüklerinden doğan elektrostatik enerjidir. Öyleyse, bu enerjinin büyüklüğünü hesaplayarak ideal halden sapmaların bir ölçüsünü elde etmek ve sapmaları bu ölçüyle anlatmak olanağı vardır. Bu enerjiyi hesaplayabilmek için, merkez iyonunun çevresindeki iyon atmosferinin doğurduğu elektriksel potansiyeli bilmek gerekir. Bu potansiyeli hesaplayabilmek için de çözeltideki iyon dağılımını gösteren uygun bir model düşünmek gerekir. Debye ve Hückel, çözeltinin izotermal seyreltilmesi sırasında iyon atmosferinin bozulmasını önlemek isteyen elektrostatik enerjiyi bazı varsayımlara dayanarak hesaplamışlar ve ideal halden sapmalardan sorumlu tuttıkları bu enerjiyi, sapmaların belirtisi olan geçişme katsayısı, etkinlik katsayısı gibi özelliklere bağlayabilmişlerdir.

İdeal bir çözeltinin (elektrolit veya değil) seyreltilmesiyle, yalnızca ilk ve son derişimlere bağlı olan bir serbest enerji değişimi meydana gelmesi beklenir. İdeale yakın seyrelimdeki *ideal olmayan* elektrolit çözeltileri seyreltildiği zaman ise, derişim

değişmes
değişimi
bir iyonu
için yapı
düşünere

Çöz
termodin

$\bar{F}_{gerç}$

Bu bağ
çözeltidek
haldeki
serbest e
karışmam
derişim il

$\bar{F}_{gerç}$

bağıntısı
1 olacağı

\bar{F}_{ideal}

bağıntısı
kısmi mol
yüksüz a
getirmek i

$\Delta \bar{F} =$

Deby
çözelti mo
kuramsal
koyarak,
özelliklerin

değişmesinden beklenenden daha büyük bir serbest enerji değişimi meydana geldiği görülmektedir. Bu fazlalık, çözeltideki bir iyonu çevresindeki zıt yüklü iyon atmosferinden uzaklaştırmak için yapılması gereken işe eşdeğerdir ve bu enerji bir çözelti modeli düşünerek hesaplanabilir.

Çözeltideki bir iyonun *kısmi molal serbest enerji değişimi* termodinamikte şu bağıntıyla verilir:

$$\bar{F}_{gerçek} = \bar{F}^0 + RT \ln a_i. \quad (4.16)$$

Bu bağıntıda $\bar{F}_{gerçek}$, iyonun bir a_i etkinliğine sahip olduğu çözeltideki kısmi molal serbest enerjiyi, \bar{F}^0 ise, etkinliğin 1 olduğu haldeki kısmi molal serbest enerjiyi gösteriyor. (Kısmi molal serbest enerji genellikle μ simgesiyle gösterilir. İyon gücüyle karışmaması için burada F simgesi kullanılmıştır.) Etkinlik yerine, derişim ile etkinlik katsayısının çarpımı yazılırsa,

$$\bar{F}_{gerçek} = \bar{F}^0 + RT \ln x_i + RT \ln f_i \quad (4.17)$$

bağıntısı elde edilir. İdeal bir çözeltideki etkinlik katsayısı 1 olacağına göre ideal çözelti için,

$$\bar{F}_{ideal} = \bar{F}^0 + RT \ln x_i \quad (4.18)$$

bağıntısı da yazılabilir. Gerçek kısmi molal serbest enerji ile ideal kısmi molal serbest enerji arasındaki fark, davranışları ideal olan yüksüz atomları yükleyerek ideallikten sapan iyonlar haline getirmek için gereken elektrostatik enerjidir:

$$\Delta \bar{F} = \bar{F}_{gerçek} - \bar{F}_{ideal} = RT \ln f_i. \quad (4.19)$$

Debye ve Hückel, bu enerjiyi yukarda belirttiğimiz gibi bir çözelti modeli düşünerek ve bazı varsayımlara dayanarak ayrıca kuramsal olarak hesaplamışlar ve (4.19) denkleminde yerine koyarak, bu denklemi, etkinlik katsayısını çözeltinin diğer özelliklerine bağlayan bir bağıntı haline getirebilmişlerdir:

$$\log f_i = 1,823 \times 10^6 \frac{z_i^2}{(DT)^{3/2}} \sqrt{\mu} . \quad (4.20)$$

Bu bağıntıdaki D çözücünün dielektrik sabitini, T ise mutlak sıcaklığı gösteriyor. Böylece, yükü z_i olan bir iyonun etkinlik katsayısını çözeltideki toplam iyon gücüne, çözücünün dielektrik sabitine ve sıcaklığa bağlayan bir denklem elde edilmiş olmaktadır.

Belirli bir sıcaklık ve belirli bir çözücü söz konusu ise T ve D sabit olacaktır. Bunları diğer sabitlerle birleştirerek (4.20) denklemi çok basit bir hale getirilebilir:

$$\log f_i = -Az_i^2 \sqrt{\mu} . \quad (4.21)$$

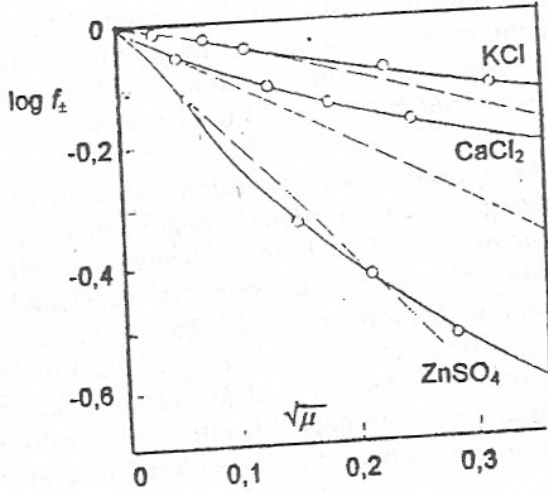
Bu denklem, tek bir tür iyonun (artı veya eksi iyonun) etkinlik katsayısını verir. Oysa, deneylerde artı ve eksi yüklü iyonlar daima bir arada bulunur. Yalnız artı veya yalnız eksi iyon içeren bir çözelti yapılamaz. Öyleyse, kuramsal (4.21) denkleminde elde edilecek sonuçları denel sonuçlarla karşılaştırabilmek için, denklemi ortalama etkinlik katsayısını verecek şekilde değiştirmek gerekir:

$$\log f_{\pm} = -Az_{\pm} z \sqrt{\mu} . \quad (4.22)$$

Çözücü olarak su kullanılıyorsa ve sıcaklık 25°C ise, $D = 78,3$ ve $T = 298$ olduğundan, denklemdeki sabit terimin değeri $A = 0,511$ olur ve (4.22) bağıntısı,

$$\log f_{\pm} = -0,511 z z \sqrt{\mu} \quad (4.23)$$

halini alır. Bu bağıntıya **Debye-Hückel sınır denklemi** deniyor. Böyle denmesinin nedeni, ancak ideallik sınırındaki çok seyreltik çözeltilerden elde edilen denel verilere uygun değerler verebilmesi, daha yüksek derişimlerde denel veriler ile denklemden elde edilen değerler arasında gitgide artan farklar görülmesidir.



ŞEKİL 4.2 Debye-Hückel sınır denkleminde hesaplanan değerlerin denel değerlerle karşılaştırılması.

(4.23) bağıntısından hesaplanan $\log f_{\pm}$ değerleri $\mu^{1/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirilirse, denklemin biçiminden de anlaşılacağı gibi, koordinat merkezinden geçen ve eğimi $0,511z+z$ olan bir doğru elde edilecektir. Doğrunun eğimi $z+$ ve z değerlerine bağlıdır. (4.23) denkleminde hesaplanan kuramsal değerlerle ve deneyde elde edilen gerçek değerlerle çizilen eğriler Şekil 4.2'de bir arada verilmiştir.

Grafikten görüldüğü gibi, seyreltik çözeltilerde denel değerlerle kuramsal değerler arasında çok iyi bir uygunluk vardır. Ama derişim arttıkça denel değerlerin kuramsal doğrulardan gitgide uzaklaştığı da açıkça görülüyor. Bunun nedeni, Debye-Hückel kuramında bazı basitleştirmeler ve yaklaşımlar yapılmış olmasıdır. Örneğin, iyonların arasında coulomb çekiminden başka bir etkileşme bulunmadığı, iyonların birer geometrik nokta olduğu, iyonların çözücü molekülleriyle herhangi bir etkileşmeye girmedikleri, elektrolitin tam olarak ayrıştığı varsayılmıştır. İdeale yakın çok seyreltik çözeltilerde iyonlar çok aralıklı olduğu için bu varsayımlar kabul edilebilir boyuttadır. Ama derişim arttıkça iyonlar birbirine yaklaşır, etkileşmeler daha güçlü olur. Böylece, kuramın verdiği sonuçlar, bu etkileşmeler hesaba katılmadığı için,

denel değerlerden gitgide daha farklı olmaya başlar. Öyleyse, kurama gerçeği yansıtabilecek eklemeler yapılmalı ve daha ayrıntılı bir denklem elde edilmelidir. Bu eklemelerin yıllar boyunca adım adım nasıl gerçekleştirildiğini Kesim 4.6'da göreceğiz.

Debye-Hückel sınır. denkleminden türetilen bazı sonuçlar ile Dizelge 4.1'deki denel değerlerden çıkardığımız düzenlilikler birbirini desteklemektedir. Dizelgeyi incelerken, aynı değerlik sınıfındaki elektrolitlerin seyreltik çözeltideki etkinlik katsayılarının hemen hemen aynı olduğu sonucuna varmıştık (Kesim 4.3). Debye-Hückel sınır denklemi de, belli bir derişimdeki etkinlik katsayısının yalnızca z değerlerine bağlı olduğunu, bunlar değişmiyorsa (belli bir değerlik sınıfı) elektrolit ne olursa olsun hep aynı etkinlik katsayısının elde edileceğini gösteriyor.

Dizelge 4.1'den çıkardığımız diğer sonuç, elektrolitteki iki iyonun değerliklerinin çarpımı ne kadar büyükse, etkinlik katsayısının ideal değerden (1'den) o kadar saptığı idi. Debye-Hückel denkleminde de, ideallikten sapmanın ölçüsü olan $\log f_{\pm}$ değerinin z_+z_- çarpımıyla orantılı olduğu görülüyor. Bu çarpım büyüdükçe $\log f_{\pm}$ değeri daha eksi olmakta, dolayısıyla f_{\pm} değeri 1'den o kadar uzaklaşmaktadır. Bu durum Şekil 4.2'deki eğrilerden çok açık olarak anlaşılıyor.

ÖRNEKLER

- 1 (a) 0,0100 m sulu NaCl çözeltisinin,
(b) 0,0100 m sulu Na_2SO_4 çözeltisinin 25°C 'deki ortalama etkinlik katsayısını Debye-Hückel sınır denkleminden hesaplayınız.

$$(a) \mu = (0,0100 \times 1^2 + 0,0100 \times 1^2)/2 = 0,0100$$

$$\log f_{\pm} = -0,511 \times 1 \times 1 \times 0,0100^{1/2} = -0,0511 \Rightarrow f_{\pm} = 0,889.$$

$$(b) \mu = (2 \times 0,0100 \times 1^2 + 0,0100 \times 2^2)/2 = 0,0300$$

$$\log f_{\pm} = -0,511 \times 1 \times 2 \times 0,0300^{1/2} = -0,177 \Rightarrow f_{\pm} = 0,665.$$

- 2 1000 g çözücünde 0,00200 mol CaCl_2 ve 0,0200 mol ZnSO_4 içeren sulu bir çözeltideki çinko iyonlarının 25°C 'deki etkinlik katsayısını Debye-Hückel sınır denkleminden hesaplayınız.

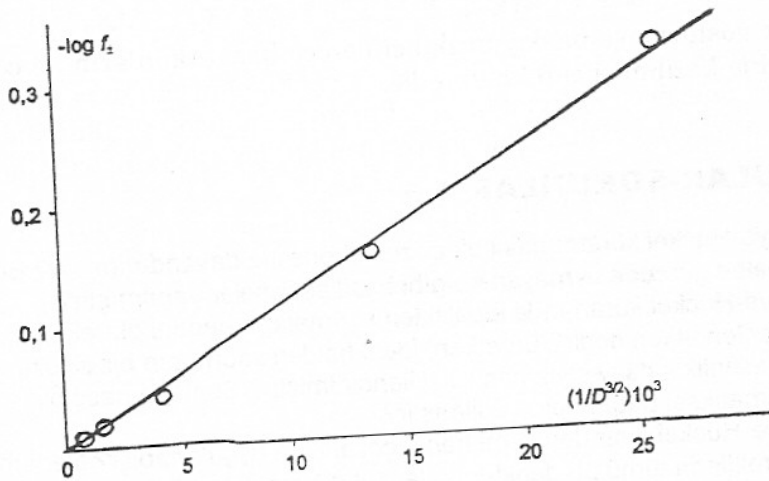
$$\mu = (0,00200 \times 2^2 + 0,00200 \times 2 \times 1^2 + 0,0200 \times 2^2 + 0,0200 \times 2^2)/2$$

$$= 0,0860$$

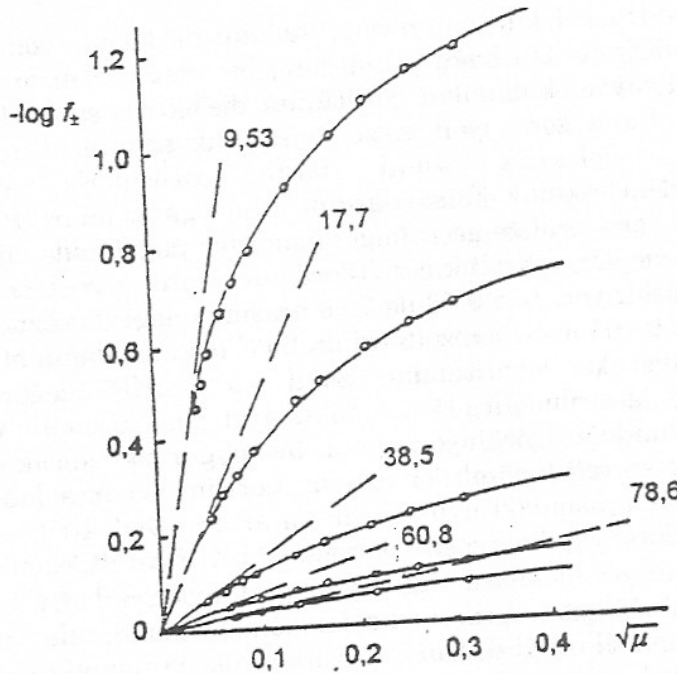
$$\log f_{\text{Zn}^{2+}} = -0,511 \times 2^2 \times 0,0860^{1/2} = -0,599 \Rightarrow f_{\pm} = 0,252.$$

denetl
etkinl
orantı
elekt
çözel
değer
bekle
olduğ
hazır
katsa
karşı
üzeri
sayıl
denel
farkl
 f_{\pm} de
açıkç
bağlı
iyon
çoğa

Debye-Hückel kuramının doğruluğunu başka bir yünden de denetleyebiliriz. (4.20) bağıntısına göre, bir elektrolitin ortalama etkinlik katsayısı, kullanılan çözücünün dielektrik sabitiyle ters orantılıdır. Buna göre, iyon gücü ve sıcaklık sabit ise, aynı bir elektrolitin dielektrik sabiti farklı çözücülerle yapılan çözeltilerindeki etkinlik katsayılarının eksi logaritmaları $1/(DT)^{3/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiği zaman bir doğru elde edilmesi beklenir. Deneyler, seyreltik çözeltilerde durumun gerçekten böyle olduğunu gösteriyor. D 'si 9,53 ile 78,6 arasında değişen çözücülerle hazırlanmış 0,001 m KBr çözeltilerinin 25°C 'deki ortalama etkinlik katsayılarının eksi logaritmaları Şekil 4.3'te $1/D^{3/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Denel noktaların gerçekten bir doğru üzerinde bulunduğu görülüyor. Ama bu uygunluk ancak ideal sayılabilecek seyreltik çözeltiler içindir. Derişim arttıkça kuramla denel sonuçlar arasındaki uyumsuzluk da artar. Dielektrik sabiti farklı çözücülerle yapılmış çeşitli derişimdeki KBr çözeltilerinin $-\log f_{\pm}$ değerlerinin $\mu^{1/2}$ ile nasıl değiştiğini gösteren Şekil 4.4'ten de açıkça görüldüğü gibi, eğrilerin başlangıçtaki eğimleri ile (4.20) bağıntısının temsil ettiği doğrular birbirine çok iyi uymakta, ama iyon gücü arttıkça kuramla deney sonuçları arasındaki fark gitgide çoğalmaktadır. Demek ki, derişik çözeltilerde kendisini belirgin



ŞEKİL 4.3 Dielektrik sabiti farklı çözücülerle yapılmış 0,001 m KBr çözeltilerinin denel etkinlik katsayısı değerleri, Debye-Hückel kuramından beklendiği gibi bir doğru üzerine düşmektedir.



ŞEKİL 4.4 Debye-Hückel denklemi seyreltik çözeltilerde, farklı D değerleri için de, deneylere çok iyi uymaktadır.

olarak göstermeye başlayan ikinci derece bazı etkenlerin de çözelti modeline katılması gerekmektedir.

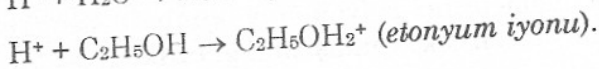
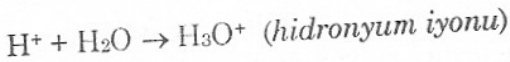
SORULAR-SORUNLAR 4.5

- 1 Debye-Hückel kuramı nasıl bir çözelti modeline dayandırılmıştır? Bu modelde gerçeğe uymayan ne gibi basitleştirmeler yapılmıştır?
- 2 Debye-Hückel kuramında ideallikten sapmaların nedeni olarak gösterilen etken nedir? Bu etken, ideal halden sapmanın bir ölçüsü olan etkinlik katsayısıyla nasıl ilişkilendirilmiştir? Sonuçta nasıl bir matematiksel bağıntı elde edilmiştir?
- 3 Debye-Hückel sınır denklemi hangi çözeltilere uygulanabilir? Neden? Elektrolitlerin tümü bu denklemle temsil edilmekte midir? Nasıl?
- 4 Sınır denkleminde çıkarılan bazı sonuçlarla deneysel etkinlik katsayısı verilerinden çıkarılan sonuçların birbirine uyduğunu örneklerle gösteriniz.

Coulomb yasasından kolayca türetilen (4.24) bağıntısı, ancak, r uzaklığının dipolün boyuna göre oldukça büyük olduğu durumlarda geçerlidir.

Çözeltinin oluşması sırasında, iyonlar çevrelerindeki çözücü moleküllerini elektrostatik kuvvetlerle çekerek kendilerine yaklaştırır. Böylece o bölgedeki çözücü moleküllerinin arasındaki uzaklık normalden daha küçük olur. Birimler arasındaki uzaklığın azalması potansiyel enerjinin küçülmesine yol açar; böylece bir miktar ısı enerjisi açığa çıkar. İyonların çevresindeki çözücü molekülleri diğer çözücü moleküllerine göre daha sıkışık bir durumdadır. Dolayısıyla, çözelti oluşurken yapıda bir sıkışma meydana gelir. *Çözücü moleküllerinin iyonların çevresinde sıkışık bir şekilde istiflenmeleri olayına solvasyon* denir (Kesim 3.1 ve 3.3'e bakınız). **Birincil solvasyona** katılan, yani iyonla en yakın olan çözücü molekülleri artık kendi bağımsız öteleme hareketlerini yapamaz ve iyonla birlikte tek bir kinetik birim gibi hareket eder. (Öteleme hareketi yapamamaları da, bu moleküller, yarıçap boyunca titreşim hareketi, solvasyon kabuğu içinde çembersel hareket ve sınırlı bir dönme hareketi yapabilirler.) Birincil solvasyona katılan moleküllerin oluşturduğu katmana **solvasyon kabuğu** denir. Solvasyon kabuğunun dışındaki çözücü molekülleri de bir dereceye kadar iyonun etkisinde kalır. Bu etkileşme **ikincil solvasyonla** sonuçlanır. İkincil solvasyona katılan moleküller birincil solvasyona katılan moleküllere göre daha bağımsızdır. Ama gene de, ikincil solvasyon da, çözücünün yapısını ve çözeltinin makroskopik özelliklerini etkiler.

Protonların (H^+ iyonlarının) solvasyonu, öbür iyonların solvasyonundan farklıdır. Protonun yarı çapının çok küçük olması çekim kuvvetinin çok daha büyük olmasını sağlar. Birincil solvasyona katılan çözücü molekülleri o kadar kuvvetli çekilir ki, birincil solvasyon adeta bir kimyasal tepkime gibi düşünülebilir. Bu tepkimenin sonunda, genel adı **liyonyum iyonu** olan solvate hidrojen iyonları oluşur:



DİZEL

Çözücü

 H_2O CH_3OH C_2H_5O Böyle
yenici

sıkış

Dize

çöze

anyo

ısıla

beli

fark

300

125

değ

kar

SC

1

2

3

4

S

m

ü

s

e

DİZELGE 4.2 Bazı tuzların çeşitli çözücülerdeki solvasyon ısıları. (kJ/mol).

Çözücü	LiCl	NaCl	NaBr	NaI	KI
H ₂ O	-891	-778	-732	-561	-603
CH ₃ OH	-904	-791	-749	-711	-
C ₂ H ₅ OH	-908	-	-745	-707	-619

Böylece oluşan liyonyum iyonları da, sanki bağımsız bir iyon gibi, yeniden solvasyona uğrar.

İyonların solvasyonu sırasında, çözücü moleküllerinin sıkışması nedeniyle, *daima* bir miktar enerji açığa çıkar. Dizelge 4.2'de kimi tuzların, sudaki, metanoldeki ve etanoldeki çözeltilerinde açığa çıkan solvasyon ısıları verilmiştir. Bu ısılar, anyonla katyonun birlikte oluşturduğu ortalama solvasyon ısılarıdır. İyonların ayrı ayrı solvasyon ısıları da çeşitli yöntemlerle belirlenebilir. Ama, bu değerler, kullanılan yöntemle bağlı olarak farklılıklar gösterebilmektedir. Bir değerli iyonların hidrasyon ısı 300-500 kJ/mol aralığında değişir. İki değerli iyonlarınki 1250-2100 kJ/mol, üç değerlilerinki 2500-5000 kJ/mol aralığında değişmektedir. Protonun hidrasyonunda ise, bir değerli olmasına karşın, 1088 kJ/mol enerji açığa çıkmaktadır.

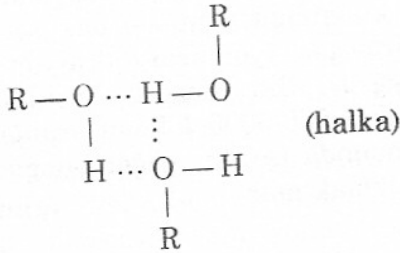
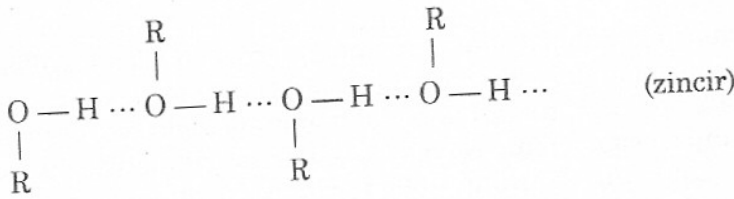
SORULAR 4.6

- 1 Solvasyon nasıl oluşur? Birincil solvasyon, solvasyon kabuğu, ikincil solvasyon ne demektir?
- 2 Hidrojen iyonunun solvasyonunun diğer iyonlarınkinden ne farkı vardır?
- 3 Solvasyon sırasındaki enerji değişimleri hakkında neler söyleyebilirsiniz?

4.7 SULU ÇÖZELTİLERİN MOLEKÜLER YAPISI

Şimdi de biraz, polar çözücülerle yapılan iyonlu çözeltilerin moleküler yapısının denel incelenmesinden elde edilen sonuçlar üzerinde duralım. Bu denel veriler, X ışını analizleriyle, soğurma spektrumlarının incelenmesiyle ve diğer optik yöntemlerle elde edilmiştir.

J. Bernal ve R. Fowler'ın araştırmalarına göre, sıvı suyun içindeki her bir su molekülü hidrojen bağları aracılığıyla dört başka su molekülüne, bir tetraeder düzeni oluşturacak şekilde bağlanmıştır. Böylece bağlanan moleküllerin arasında, çapı oldukça büyük, kanal biçimli bir boşluk oluşmaktadır. Su molekülleri yalnızca halka oluşturarak değil, zincir oluşturacak biçimde de birbirine bağlanabilir. Kuşkusuz, alkoller de buna benzer halka ve zincir bağlanışları yapabilir:



Zincir şeklinde dizilişte dipol momentleri oldukça büyük olur (polar asosiasyon). Halka biçiminde dizilişte ise moment çok daha küçüktür (apolar asosiasyon).

Suyun (veya diğer bir polar sıvının) içine giren iyonlar, çözücünün yapısını oldukça uzaklara kadar etkiler ve değiştirebilir. X ışınları spektroskopisiyle elde edilen verilerden ve diğer bazı olaylardan (örneğin, derişim arttıkça çözücünün entropisinin artmasından) bu sonuç çıkmaktadır. Büyük çaplı iyonların çözücünün yapısı üzerindeki etkisi çok belirgin iken, küçük iyonların etkisi pek önemli değildir. Çünkü, küçük iyonlar çözücü moleküllerinin arasındaki boşluklara sığabilmekte ve çözücünün yapısını pek az değiştirmektedir. Orta büyüklükteki iyonların, özellikle bir değerli olanların, seyreltik sulu

çöze-
koor-
bozr-
mole-
ve l-
sağl-
bozr-
enti-
bir-
hidr-
söy-
iki-
hid-
sıkı-
yül-
boz

kal-
ka-
sü-
çev-
ha-
ön-
de-
ya-
iy-
ar-
de-
sü-
az-
h-
b-
d

S

1

2

çözeltilerdeki koordinasyon sayısı dördür. İyonun çevresinde koordine edilmiş bulunan bu su molekülleri suyun yapısını bozmadan iyonla doğru yönelmişlerdir. Ama, bu yönelmiş su molekülleri de kendilerine en yakın olan diğer molekülleri yöneltir ve böylece iyonun çevresinde bir hidrasyon kabuğu oluşmasını sağlar. Böylece, iyonun yakın çevresindeki çözücünün yapısı biraz bozulmuş olur. Bu bozulma nedeniyle, suyun hacmi, ısı sığası, entropisi ve çözeltinin sıkıştırılabilirliği biraz azalır. Gene de, bir çözeltideki suyun yapısının pek fazla bozulmadığını ve hatta hidrasyon kabuğundaki yapının bile arı sudakine benzediğini söyleyebiliriz. Özet olarak, iyonların suyun yapısı üzerindeki etkisi iki farklı etkenin bileşkesi gibi düşünülebilir. Birinci etken hidrasyon kabuğunun oluşumudur. Bu oluşum nedeniyle çözelti sıkışır ve entropi azalır. İkinci etken, suyun moleküler yapısının yüksek derişimdeki iyonlar (özellikle büyük iyonlar) tarafından bozulmasıdır. Bunun sonucunda entropi artar.

Çoğu kez sanıldığı gibi, hidrasyon (veya solvasyon) kabuğunu, yönelmiş moleküllerden oluşmuş yoğun ve değişmez bir katman gibi düşünmemek gerekir. Katmanı oluşturan moleküller sürekli olarak değişmektedir. Merkez iyonunun, kendisini çevreleyen ve değişmeyen moleküllerle birlikte sürekli bir öteleme hareketi yaptığını düşünmek yerine, bir denge konumundan, daha önce serbest olan başka su moleküllerinin oluşturduğu yeni bir denge konumuna doğru *sıçrama* şeklinde bir öteleme hareketi yaptığını düşünmek daha doğrudur. Bu sıçramaların her birinde iyonun bir enerji engelinden geçmesi gerekir. İyonla su molekülleri arasındaki etkileşmenin enerjisi ne kadar büyükse, bu enerji engeli de o kadar yüksek olur. Enerji engelinin yüksek olması, belirli bir süre içinde diğer bir denge konumuna geçebilen iyon yüzdesini azaltır. Dolayısıyla, iyonların bir elektrik alanı içindeki ortalama hareketliliği de azalmış olur. Elektrik alanı içindeki hareket belirli bir yöne doğrudur. Ama, alanın yokluğundaki sıçramalar her yöne doğru rasgele olur.

SORULAR 4.7

- 1 Polar çözücüler nasıl bir moleküler yapıya sahiptir?
- 2 Polar çözücülerin moleküler yapısı iyonların varlığından nasıl etkilenir?

- 3 İyonların varlığı çözücünün hangi özelliklerini hangi yönde değiştirir?
- 4 İyon-çözücü etkileşmesi sonunda enerji durumu nasıl değişir?
- 5 Hidrasyon kabuğunun yapısı nasıldır?
- 6 Hidratize iyonlar çözelti içinde nasıl bir öteleme hareketi yaparlar?

4.8 DEBYE-HÜCKEL KURAMININ GELİŞTİRİLMESİ

Gerçek çözeltilerin çok seyreltik haller dışında, oldukça basit olan Debye-Hückel modeliyle anlatılamayacağını şimdiye kadarki öğrendiklerimiz açıkça göstermektedir. Debye-Hückel modelinde, iyonların birer geometrik nokta olduğu, iyonlarla çözücü molekülleri arasında bir etkileşme bulunmadığı, iyonlar arası elektriksel potansiyel enerjinin termal enerjiden küçük olduğu, elektrolitin ayrışmasının tam olduğu gibi basitleştirmeler yapılmıştır. Bu nedenle, kuramdan elde edilen (4.22) bağıntısı ancak çok seyreltik çözeltilerde geçerli olabilmektedir. İyon gücü 0,002'den büyük olan çözeltilerden elde edilen deney sonuçları denklemden elde edilen kuramsal değerlerden sapmaya başlamaktadır. Öyleyse, çözelti modelini geliştirmek ve Debye-Hückel kuramında yok sayılan etkileşmeleri de hesaba katarak, daha derişik çözeltilere de uygulanabilen yeni denklemler elde etmek gerekir.

Kuramdaki ilk geliştirmeyi yine Debye ve Hückel yapmışlardır. Debye ve Hückel, iyonların birer geometrik nokta olmadığını, belirli bir büyüklükleri olduğunu ve dolayısıyla birbirine merkezleri arasındaki uzaklık en az a oluncaya kadar ancak yaklaşabileceklerini (yani a 'dan daha fazla yaklaşamayacaklarını) varsayarak denel verilere daha yüksek derişimlerde de uyabilen yeni bir denklem çıkarmışlardır:

$$\log f_{\pm} = \frac{-Az_{\pm}z_{\pm}\sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}} \quad (4.25)$$

Bu denklemdeki A ve B , çözücünün özellikleriyle ilgili sabitlerdir. a ise, iyonların birbirine en çok yaklaşabildiği uzaklığı (artı ve eksi iyonların etkin yarı çapları toplamını, yani iyonların ortalama

etkin
uygun
ayarla
krista
daha
Ampi
olmas
Faka
olana

arası
yöne
yoru
halir

den
edel
için
söy
dol
de
çal
der

ay
ka
be
te
ba
iy
ka

etkin çapını) gösteriyor. Bu a değeri, (4.25) denkleminin deneylere uygun sonuç vermesini sağlayacak şekilde ampirik olarak ayarlanır. Ayarlanarak bulunan bu değerler kimi zaman iyonların kristalografik çaplarına uygun düşmektedir. Ama, çoğu zaman daha büyük, bazen de daha küçük, ve hatta eksi olabilmektedir. Ampirik a değerlerinin kristalografik iyon çaplarından büyük olması iyonların hidratize oldukları düşünülerek makul görülebilir. Fakat daha küçük veya eksi değerlere fiziksel bir anlam vermek olanaksızdır.

Daha sonra Hückel (1925), çözücü molekülleriyle iyonların arasındaki etkileşmeyi, dipol moleküllerin iyon çevresinde yönelmesinin çözücünün dielektrik sabitini değiştirdiği biçiminde yorumlayarak ve bu etkileşmeyi (4.25) bağıntısına bir $b\mu$ terimi halinde katarak,

$$\log f_{\pm} = \frac{-Az_+z_- \sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}} + b\mu \quad (4.26)$$

denklemini elde etti. Bu bağıntıdaki b , deneylere uygun sonuç elde edebilmek için ampirik olarak ayarlanan bir sabittir. Öyle olduğu için, (4.26) bağıntısının bütünüyle kuramsal bir denklem olduğu söylenemez. Ama, özellikle tam ayrılmış 1-1 elektrolitlerde 1 m dolayındaki derişimlere kadar deneylere uygun sonuçlar verebildiği de bir gerçektir. Daha sonra (4.25) ve (4.26) denklemleri üzerinde çalışan bazı araştırmacılar, daha basit veya daha ayrıntılı benzer denklemler de türetmişlerdir.

1926'da, elektrolitlerin özellikle derişik çözeltilerde tam ayrılmamış olabileceklerini düşünen N. J. Bjerrum, *iyon çifti* kavramını ortaya attı. Bjerrum kuramına göre, çözeltilde birbirine belirli bir uzaklığa kadar yaklaşan zıt yüklü iki iyon, termodinamik bağımsızlıklarını geçici olarak kaybetmekte ve bazı bakımlardan ayrılmamış bir moleküle eşdeğer sayılabilecek bir iyon çifti oluşturmaktadır. Sözü edilen belirli uzaklığa *Bjerrum kritik uzaklığı* denir ve bu uzaklık,

$$h_k = z_+z_-e^2/2\epsilon kT \quad (4.27)$$

bağıntısından hesaplanabilir. 1-1 elektrolitlerin 25°C'deki sulu çözeltilerinde kritik uzaklık 3,58 Å dolayındadır. [Cgs birimlerini kullanarak, yani $e = 4,803 \times 10^{-10}$ esb, $k = 1,380 \times 10^{-16}$ erg/der molekül, $\epsilon = 78,30$, $T = 298$ K alarak, bu değeri (4.27) bağıntısından hesaplayabilirsiniz.] Bu uzaklıktan daha yakına gelen zıt yüklü iyonlar iyon çifti oluşturabilir. Bu uzaklığa kadar yaklaşmış zıt yüklü iki iyonun potansiyel enerjisi $2kT$ 'ye eşittir. Kinetik enerji ortaya çıkan çekimi yenebilecek kadar büyük değildir. Bu nedenle iyonlar birbirine bağlı kahr ve gerçek bir molekül olmadıkları halde elektriği iletmezler.

Bir merkez iyonunun çevresindeki, en çok yaklaşma uzaklığı (çarpışma çapı) ile kritik uzaklık arasında kalan hacim diliminde bulunan zıt yüklü iyonların sayısını hesaplamak olanağı vardır. Bunu bilirsek, bunlardan oluşacak iyon çifti sayısını hesaplayabilir ve kütle etkisi yasasına dayanarak iyon çiftlerinin ayrışma derecesini ve ayrışma sabitini belirleyebiliriz. (İyon çiftleriyle serbest iyonlar arasında $A^+ + B^- \leftrightarrow A^+B^-$ bağıntısıyla gösterilebilen bir denge vardır.)

1-1 elektrolitlerin 25°C'deki sulu çözeltilerinde, kritik uzaklık pek büyük olmadığı için, oluşabilecek iyon çifti sayısı çok azdır. Öyleyse, bu elektrolit çözeltilerinde ayrışmanın tam olduğunu söyleyebiliriz. İyon yükü artar veya çözücünün dielektrik sabiti ϵ küçülürse, k uzaklığı daha büyük değerlere erişeceği için, oluşan iyon çiftlerinin sayısı da artacaktır. Örneğin, $LaFe(CN)_6$ tuzunu dielektrik sabiti 57'den küçük çözücü karışımlarında çözerek yapılan çözeltilerde, ϵ küçüldükçe iyon çiftlerinin ayrışma sabitinin de küçüldüğü görülmüştür (ayrışma sabiti 10^{-3} 'ten 10^{-5} değerine doğru değişmektedir). Ayrıca, derişimi 0,01 m olan bir çözeltide, ϵ 'un küçülmesiyle, iyon çiftlerinin ayrışma derecesinin de 0,3 değerinden 0,03 değerine doğru değiştiği görülmüştür. İyon çifti oluşumu iyonların yarı çaplarıyla da ilişkilidir. Yarı çap küçüldükçe (yani en çok yaklaşma uzaklığı küçüldükçe) oluşabilen iyon çiftlerinin sayısı da artmaktadır. Böyle (dielektrik sabit küçük, iyon yarı çapı küçük) çözeltilerdeki iyon çifti sayısı çok fazladır. Demek ki, elektrolitin termodinamik özelliklerini gerçeğe daha uygun bir şekilde anlatabilmek için iyon çiftlerinin ayrışma

sabit
Bjerr
ancal

ara
iyon
iyon
bir iy

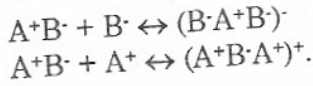
İyon
ve i
Örn
eksi
kav
açık
üçü
dör

der
serl
bu
der
ya
ele

ba
iy
m
D
ay

sabitlerini de Debye-Hückel denklemine katmamız gerekir. Bjerrum'un bu çok doğru düşüncesi o sıralarda ilgi çekmemiş, ancak çok daha sonraları göz önüne alınmaya başlamıştır.

[Debye-Hückel kuramının geliştirilişini izlemeye küçük bir ara vererek, iyon çifti kavramının geliştirilmesiyle ortaya çıkan *iyon üçüzleri* ve *iyon dördüzleri* üzerinde de biraz duralım. Bir iyon çifti üçüncü bir iyonla yaklaşırsa onu da kendine bağlayarak bir iyon üçüzü meydana getirir:



İyon üçüzlerinin oluşumu yalnızca enerji koşullarına değil, iyonun ve iyon çiftinin birbirine yaklaşma biçimine de bağlıdır. Örneğin, iyon çiftinin eksi ucuna doğru yaklaşmakta olan bir eksi iyon, çifte bağlanarak iyon üçüzü oluşturamaz. İyon üçüzü kavramından, eşdeğer iletkenlik eğrilerindeki anormallikleri açıklamakta nasıl yararlandığımızı Kesim 3.7'de görmüştük. İyon üçüzlerinden başka, iki iyon çiftinin yaklaşıp birleşmesiyle iyon dördüzleri de oluşabilmektedir.]

1948'de Stokes ve Robinson, gerçek elektrolitlerin her derişimde tam bir ayrışmaya uğradıklarını, fakat çözeltideki serbest su miktarının iyon hidrasyonu nedeniyle biraz azalacağını, bu nedenle de çözeltinin gerçek derişiminin stokiyometrik derişimden büyük olacağını düşünerek, ve Debye-Hückel'in de yaptığı gibi, iyonların arasındaki etkileşmenin yalnızca elektrostatik etkileşme olduğunu varsayarak,

$$\log \gamma = -\frac{0,5092 z_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + 0,3286 a^0 \sqrt{\mu}} - \frac{n}{\nu} \log a_{su} - \log [1 - 0,018(n - \nu)m] \quad (4.28)$$

bağıntısını çıkardılar. Bu bağıntıdaki n , bir tek molekülden oluşan iyonların tutabildiği toplam su molekülü sayısını gösteriyor. ν , bir molekülden oluşan iyon sayısıdır. m ise stokiyometrik molalitedir. Denklemdaki birinci terim Debye-Hückel elektrostatik teriminin ayrıdır [(4.25) denklemine bakınız]. Öyleyse, bu denklemin, Debye-

Hückel denklemine iyon hidrasyonu ile sonuçlanan iyon-çözücü etkileşimleri için düzeltme terimleri katarak elde edildiği söylenebilir.

(4.28) bağıntısındaki a^0 (iyonların en çok yaklaşabildiği uzaklık) ve n parametreleri, denklemin denel $\log \gamma$ değerlerine en iyi uyacak sonuçları vermesini sağlayacak şekilde ampirik olarak ayarlanmaktadır. Böylece, özellikle bazı 1-1 elektrolitler için 5 m derişime kadar deneylere uygun $\log \gamma$ değerleri elde edilebilmektedir. Ama, iyon asosiasyonu hesaba katılmadığı için, özellikle asosiyel olabilen elektrolitlerin çözeltilerinde ve 1-1 elektrolitlerin derişik çözeltilerinde denel değerlerden sapmalar görülmektedir.

1969'da Stokes-Robinson denklemine iyon asosiasyonunu temsil eden bir α sabiti katılmıştır (M. A. Zeren). Daha sonra 1983'te bir adım daha atılarak, iyonların en çok yaklaşabildikleri uzaklığı temsil eden a^0 , ayarlanan bir parametre olmaktan çıkarılmış, kristalografik yarıçapların toplamına eşit olduğu varsayılmış, ayrıca, iyonların hidrasyon sayılarının sabit değerler olamayacağı, derişim arttıkça hidrasyon sayısının azalması gerektiği düşünülmüş ve bu düşüncelerle,

$$\log \gamma = -\frac{0,5092 z_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + 0,3286 a \sqrt{\mu}} - 0,007824 h m \phi - \log \left[\frac{1}{\alpha} - 0,018(h - \nu)m \right] \quad (4.29)$$

denklemini elde edilmiştir (M. A. Zeren). Uygun α ve h değerleri kullanıldığı zaman deneylere her derişimde uyan $\log \gamma$ değerlerini verebilen bu denklemdeki α , elektrolitin m derişimli çözeltideki ayrışma derecesini; a , elektroliti oluşturan iyonların kristalografik yarı çapları toplamını; h , elektrolitin m derişiminde sahip olduğu ortalama (anyon ve katyonların beraber) hidrasyon sayısını; ϕ , elektrolitin m derişimli çözeltisinin geçişme katsayısını; ν ise, bir tek elektrolit molekülünden oluşan toplam iyon sayısını gösteriyor.

Bu bağıntıdan deney sonuçlarına uygun $\log \gamma$ değerleri elde etmek için ampirik olarak ayarlanması gereken tek parametre h parametresidir. Çünkü, çeşitli derişimlerdeki h değerlerini gösteren

güver

(4.29)

uçları

Dene

değer

parar

Dizel

ayrış

ile, k

verili

 h değ

ampi

yadı

sayı

SOL

1 ik

ve

2 H

de

3 B

ol

4 ly

ö

5 S

h

6 S

g

DİZELGE 4.3 Çeşitli elektrolitler için (4.29) denkleminden hesaplanan hidrasyon sayıları ve bu hesapların yapılışında kullanılan K ve a değerleri.

Tuz	K	a (Å)	Elektrolitin belirtilen derişimdeki hidrasyon sayısı						
			0,1 m	0,5 m	1,0 m	2,0 m	3,0 m	4,0 m	5,0 m
NaCl	3,0	2,76	16,71	11,55	9,717	8,404	7,978	7,851	7,846
KCl	1,5	3,14	16,14	10,08	8,252	6,859	6,287	5,987	-
KBr	1,9	3,28	13,98	9,216	7,762	6,612	6,271	5,935	5,706
RbCl	1,5	3,29	12,82	7,952	6,564	5,621	5,243	5,051	4,934
CsCl	1,0	3,50	12,79	6,464	5,143	4,520	4,352	4,290	4,248
CsBr	0,9	3,64	12,60	6,391	4,926	4,243	4,042	3,995	3,919

güvenilir ve çok sayıda denel veri henüz yoktur. Böyle olunca, (4.29) denklemi hidrasyon sayısının derişimle nasıl değıştiğinin ip uçlarını verecek bir çıkış noktası gibi de kullanılabilir. Deney sonuçlarına her derişimde uyan etkinlik katsayısı değerlerini elde edebilmek için (4.29) denklemindeki h parametresine verilmesi gereken değerler, bazı elektrolitler için, Dizelge 4.3'te sıralanmıştır. Dizelgede ayrıca, bu elektrolitlerin ayrışma derecelerini hesaplamakta kullanılan K ayrışma sabitleri ile, kristalografik iyon yarı çaplarının toplamı olan a değerleri de verilmiştir. Gerek K , gerekse a değerleri denel verilerdir. Bu h değerleri deney sonuçlarına uygun değerler elde etmeyi sağlayan ampirik değerlerdir. Ama, bunlar da, tuzun cinsinden beklenen, yadırgatıcı olmayan değerlerdir ve elimizde bulunan çok az sayıdaki denel verilerle uygunluk göstermektedir.

SORULAR 4.8

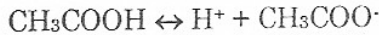
- 1 İkinci Debye-Hückel denklemi nasıl bir çözelti modeline dayandırılmış ve bu model denkleme nasıl yansıtılmıştır?
- 2 Hückel denklemi nasıldır? Bu denklemin dayandığı çözelti modelinin değışik yanı neresidir?
- 3 Bjerrum'un iyon çifti kuramı hangi düşüncelere dayanır? İyon çifti oluşumu nelere ve nasıl bağlıdır?
- 4 İyon üçüzleri ve dördüzleri nasıl oluşur? Bunların varlığı çözeltinin özelliklerini nasıl etkiler?
- 5 Stokes-Robinson denklemi nasıl bir modele dayanır? Hangi yeni etken hesaba katılmıştır? Eksikliği nedir?
- 6 Stokes-Robinson denklemi gerçeğe daha uygun bir şekle nasıl getirilmiştir?

4.9 ETKİNLİK KATSAYISININ DENEYLE BELİRLENMESİ

Ortalama etkinlik katsayısını deneyle belirlemek için çok çeşitli yöntemler kullanılıyor. Bütün bu yöntemler, çözeltinin ideal olmayışının deneyle belirlenebilen bazı özellikleri etkilemesine dayanır. Etkinlik katsayısının kendisi de ideal olmayışın bir sonucu olduğuna göre, niceliklerdeki değişme miktarı belirlenerek etkinlik katsayısına geçilebilir.

Örneğin, çözeltinin ideal olmayışı potansiyel bir elektrolitin ayrışmasını etkiler. Bu etkinin derecesi belirlenerek etkinlik katsayısına geçilebilir. Ya da, çözeltinin ideal olmayışı az çözünen tuzların çözünürlüğünü etkiler; bu etkinin büyüklüğü belirlenerek etkinlik katsayısına geçilebilir. Çözeltinin ideal olmayışı elektrot potansiyellerini etkiler, buhar basıncını etkiler, donma noktasını etkiler, vb. Bütün bu etkilenmelerin derecesi belirlenerek etkinlik katsayısına geçilebilir. Bu kesimde, potansiyel elektrolitlerin ayrışmasına dayanan yöntem ile az çözünen tuzların çözünürlüğüne dayanan yöntemi inceleyeceğiz. Gerilim ölçmelerine dayanan daha genel bir yöntemi ise Kesim 8.1'de göreceğiz.

A. Potansiyel Elektrolitlerin Ayrışmasından Yararlanarak Etkinlik Katsayısının Belirlenmesi. Bir potansiyel elektrolitin örneğin asetik asidin, sulu çözeltisinde



gibi bir denge vardır. Bu ayrışma dengesinin sabiti,

$$K_{ay} = a_{\text{H}^+} a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} / a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad (4.30)$$

bağıntısından hesaplanır.

(4.30) bağıntısında etkinliklerin yerine derişimler ve etkinlik katsayıları yazılırsa,

$$K_{ay} = \frac{\gamma_+ \gamma_- m_+ m_-}{\gamma m_0} \quad (4.31)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı, seyreltik çözeltiler için (yani etkinlik katsayısının sorumlusunun yalnızca elektrostatik etkiler olduğunu söyleyebileceğimiz haller için) daha da basitleştirilebilir. Çünkü böyle çözeltilerdeki ayrışmamış ve yüksüz bir halde bulunan asetik asit moleküllerinin davranışı ideale çok yakın olur ve dolayısıyla γ_{\pm} 'nin 1 olduğu varsayılabilir. Bundan başka, (4.8) bağıntısına göre, iyonların etkinlik katsayılarının çarpımı yerine ortalama etkinlik katsayısının karesini de yazabiliriz. Böylece, (4.31) denklemi,

$$K_{ay} = \gamma_{\pm}^2 \frac{m_+ m_-}{m_0}$$

halini alır. Stokiyometrik derişimi m olan asetik asit çözeltisindeki ayrışma derecesini α ile gösterirsek, $m_+ = m_- = m\alpha$ ve $m_0 = m - m\alpha = m(1 - \alpha)$ olacağı açıktır. Buna göre,

$$K_{ay} = \gamma_{\pm}^2 \frac{m\alpha m\alpha}{m(1 - \alpha)} = \gamma_{\pm}^2 \frac{m\alpha^2}{1 - \alpha}$$

yazılabilir. Bağıntıyı düzenler ve logaritmasını alırsak,

$$\log \frac{m\alpha^2}{1 - \alpha} = \log K_{ay} - 2 \log \gamma_{\pm} \quad (4.32)$$

denklemini elde ederiz.

Ayrışma derecesi α 'yı, iletkenlik ölçümlerinden yararlanarak ya (3.17) bağıntısından ya da (3.16) Onsager denkleminde hesaplayabiliriz. α 'nın değerini bulunca, çeşitli derişimdeki asetik asit çözeltileri için (4.32) denkleminin sol yanındaki terimin değerini hesaplayabiliriz. Denklemin sağ yanında derişime bağlı olmayan K_{ay} sabitinin yanında derişime bağlı olan $2 \log \gamma_{\pm}$ terimi de bulunmaktadır. Bu terim, çok seyreltik çözeltilerde, $\mu^{1/2}$ ile orantılıdır. [(4.23) bağıntısına bakınız. Çok seyreltik çözeltilerde f_{\pm} ile γ_{\pm} arasında bir fark kalmaz.] Ayrıca, eğer çözeltide yalnızca

asetik asidin ayrışmasından gelen H^+ ve CH_3COO^- iyonları bulunmaktaysa, $\mu = (1^2m_+ + 1^2m_-)/2 = (m\alpha + m\alpha)/2 = m\alpha$ kadar olacaktır. Öyleyse, $\mu^{1/2}$ yerine $(m\alpha)^{1/2}$ alabiliriz ve dolayısıyla $-2\log\gamma_{\pm}$ yerine sınır denkleminde $2 \times 0,511z_+z_- (m\alpha)^{1/2}$ yazarak,

$$\log \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} = \log K_{ay} + 2 \times 0,511z_+z_- \sqrt{m\alpha}$$

bağıntısını elde ederiz. Asetik asit için $z_+ = z_- = 1$ olduğuna göre, bu bağıntı,

$$\log \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} = \log K_{ay} + 1,022\sqrt{m\alpha} \quad (4.33)$$

şeklini alacaktır.

(4.33) bağıntısından anlaşıldığına göre, $\log[m\alpha^2/(1-\alpha)]$ değerleri $(m\alpha)^{1/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilecektir. Bu doğrunun eğimi 1,022 olmalı, kayması ise $\log K_{ay}$ 'yi vermelidir.

İletkenlik ölçümlerinden türetilen α değerlerini kullanarak hesaplanan çeşitli $(m\alpha)^{1/2}$ ve $\log[m\alpha^2/(1-\alpha)]$ değerleri grafiğe geçirilirse, asetik asidin küçük derişimli çözeltilerine ait noktaların gerçekten bir doğru üzerinde bulunduğu görülür. Eğimi 1,022 olan bu doğru uzatılırsa ordinat eksenini -4,7565 değerinde keser ve bu değerden, $K_{ay} = 1,752 \times 10^{-5}$ olarak hesaplanır.

K_{ay} belirlendikten sonra, şimdi, (4.32) bağıntısını yeniden düzenleyerek,

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{1}{2} \log K_{ay} - \frac{1}{2} \log \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} \quad (4.34)$$

bağıntısını yazabiliriz. Ayrıca, $\log K_{ay} = -4,7565$ olduğunu da bildiğimize göre,

$$\log \gamma_{\pm} = -2,3782 - \frac{1}{2} \log \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} \quad (4.35)$$

eşitliğini yazabileceğiz demektir. Bu eşitlikten yararlanarak, ayrışma derecesini bildiğimiz bir asetik asit çözeltisindeki ortalama etkinlik katsayısını kolayca hesaplayabiliriz.

ÖRNEKLER

- 1 Asetik asit için $K_{ay} = 1,752 \times 10^{-5}$ ve $\Lambda_0 = 3,901 \times 10^{-2}$ S m² olarak bilinmektedir. Ayrıca, deney yapılarak, 0,020 m asetik asit çözeltisinin eşdeğer iletkenliğinin $1,156 \times 10^{-3}$ S m² olduğu anlaşılmıştır. Bu derişimdeki asetik asit çözeltisinin 25°C'deki ortalama etkinlik katsayısını bulunuz.

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0 = 1,156 \times 10^{-3} / 3,901 \times 10^{-2} = 0,0296,$$

$$\log \gamma_{\pm} = -2,3782 - \frac{1}{2} \log \frac{0,020(0,0296)^2}{1-0,0296} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,985.$$

- 2 Çeşitli derişimlerdeki NH₄OH çözeltilerinin eşdeğer iletkenlikleri aşağıda verilmiştir. 0,0100 N amonyum hidroksit çözeltisinin 25°C'deki ortalama etkinlik katsayısını bulunuz.

c (N)	0,0000	0,0005	0,0010	0,0100	0,1000
Λ (S m ²)	$2,714 \times 10^{-2}$	$4,70 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-4}$

Amonyum hidroksidin ayrışma dengesi asetik asidinkine benzediğine göre, (4.35) bağıntısından yararlanabiliriz. Bunun için de önce α değerlerinin hesaplanması gerekir:

$$\alpha_{0,0000} = 2,714 \times 10^{-2} / 2,714 \times 10^{-2} = 1,0000$$

$$\alpha_{0,0005} = 4,70 \times 10^{-3} / 2,714 \times 10^{-2} = 0,1732$$

$$\alpha_{0,0010} = 3,40 \times 10^{-3} / 2,714 \times 10^{-2} = 0,1253$$

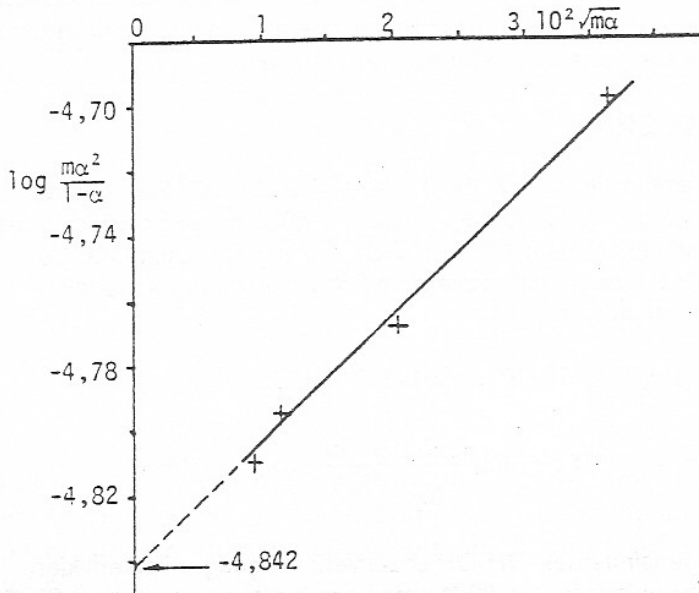
$$\alpha_{0,0100} = 1,13 \times 10^{-3} / 2,714 \times 10^{-2} = 0,0416$$

$$\alpha_{0,1000} = 3,6 \times 10^{-4} / 2,714 \times 10^{-2} = 0,0133.$$

Bu α değerlerinden yararlanarak $(m\alpha)^{1/2}$ ve $\log[m\alpha^2/(1-\alpha)] = \log A$ için hesaplanan değerler şunlardır:

$(m\alpha)^{1/2}$	0,0000	$0,93 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$2,04 \times 10^{-2}$	$3,65 \times 10^{-2}$
$\log A$	-	-4,811	-4,797	-4,769	-4,699

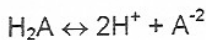
Şimdi bu değerlerden bir grafik çizebiliriz:



Grafikten $\log K_{ay} = -4,842$ olarak okunuyor. Öyleyse, $K_{ay} = 1,44 \times 10^{-5}$ olur. Ayrıca, $m = 0,010$ için $\log [m\alpha^2/(1-\alpha)] = -4,769$ olduğunu da bildiğimize göre, (4.34) bağıntısından $\log \gamma_{\pm}$ ve γ_{\pm} değerini hesaplayabiliriz:

$$\log \gamma_{\pm} = [-4,842 - (-4,769)]/2 = -0,036 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,920.$$

- 3 H₂A gibi bir potansiyel elektrolitin ayrışma sabitinden yararlanarak etkinlik katsayısını bulmak istiyorsunuz. İletkenlik verilerinden ayrışma sabitini hesaplamak için nasıl bir yol izlemeli ve nasıl bir grafik çizmелisiniz?



$$K_{ay} = \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{A^{2-}}}{a_{H_2A}} = \frac{(m_+ \gamma_+)^2 (m_- \gamma_-)}{m_0 \gamma_0} = \frac{\gamma_+^2 \gamma_- m_+^2 m_-}{\gamma_0 m_0}$$

$\gamma_0 = 1$ koyarak ve (4.12) bağıntısına göre $\gamma_+^2 \gamma_- = \gamma_{\pm}^3$ olarak, $K_{ay} = \gamma_{\pm}^3 [(m_+^2 m_-)/m_0]$ yazılabilir. Ayrıca $m_+ = 2m\alpha$, $m_- = m\alpha$, $m_0 = m(1-\alpha)$ olduğuna göre, $K_{ay} = \gamma_{\pm}^3 [(2m\alpha)^2 m\alpha]/m(1-\alpha) = (\gamma_{\pm}^3 4m^2 \alpha^3)/(1-\alpha)$ bağıntısı elde edilir. Buradan, $4m^2 \alpha^3/(1-\alpha) = K_{ay}/\gamma_{\pm}^3$ yazılır ve logaritma alarak, $\log [4m^2 \alpha^3/(1-\alpha)] = \log K_{ay} - 3 \log \gamma_{\pm}$ eşitliği elde edilebilir. Ayrıca, $\mu = (2m\alpha^2 + m\alpha^2)/2 = 3m\alpha$ olduğundan, $\mu^{1/2}$ yerine $(3m\alpha)^{1/2}$ yazarsak, (4.23) denkleminde,

$$-3 \log \gamma_{\pm} = 3 \times 0,511 \times 1 \times 2 (3m\alpha)^{1/2} = 5,311 (m\alpha)^{1/2}$$

olur. Bunu yerine koyarak, $\log [4m^2 \alpha^3/(1-\alpha)] = \log K_{ay} + 5,311 (m\alpha)^{1/2}$ bağıntısını elde ederiz. Buna göre, önce iletkenlik verilerinden yararlanarak α değerlerini hesaplamalı, sonra da $(m\alpha)^{1/2}$ değerlerine karşı $\log [4m^2 \alpha^3/(1-\alpha)]$ değerlerini grafiğe geçirmeliyiz. Elde edeceğimiz doğrunun kayması $\log K_{ay}$ 'yi verecektir. $\log K_{ay}$ böylece bulunduktan sonra, yukarıda çıkardığımız,

$$\log [4m^2 \alpha^3/(1-\alpha)] = \log K_{ay} - 3 \log \gamma_{\pm}$$

bağıntısından, herhangi bir derişimdeki γ_{\pm} 'yi hesaplayabiliriz:

$$\log \gamma_{\pm} = (\log K_{ay} - \log [4m^2 \alpha^3/(1-\alpha)]) / 3.$$

B. Çözünürlük Ölçümlerinden Yararlanarak Etkinlik Katsayısının Belirlenmesi. Az çözünen, AB gibi basit bir tuzun çözünürlük dengesiyle ilgili denge sabiti bağıntısı, $AB(k) \leftrightarrow A^+ + B^-$ çözünme denkleminde göre $K_c = a_{A^+} a_{B^-} / a_{AB(k)}$ şeklinde yazılabilir. Ayrıca, $a_{AB(k)} = 1$ olduğuna göre, bağıntı,

$$K_c = a_{A^+} a_{B^-} \quad (4.36)$$

şeklini alır. Belirli bir tuz için yalnızca sıcaklığa bağlı olan bu sabit çarpıma **çözünürlük çarpımı** deniyor. Etkinliklerin yerine derişimleri ve etkinlik katsayılarını koyarsak (4.36) bağıntısından,

$$K_c = m_{A^+} \gamma_{A^+} m_{B^-} \gamma_{B^-} = m_{A^+} m_{B^-} \gamma_{\pm}^2 \quad (4.37)$$

ve logaritma alıp düzenleyerek,

$$\log m_{A^+} m_{B^-} = \log K_c - 2 \log \gamma_{\pm} \quad (4.38)$$

olur. Böyle bir elektrolitin çözeltisinde A^+ ve B^- iyonlarından başka bir birim bulunmuyorsa, tuzun çözünürlüğü iyonlardan herhangi birinin derişimine (mol/1000 g çözücü) özdeş olacaktır.

Yani, $m_{A^+} = m_{B^-} = C$ alınabilecektir. Buna göre, (4.38) bağıntısını,

$$\begin{aligned}\log C^2 &= \log K_c - 2 \log \gamma_{\pm} \\ \log C &= \frac{1}{2} \log K_c - \log \gamma_{\pm}\end{aligned}\quad (4.39)$$

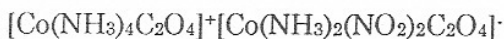
biçiminde yazabiliriz.

Şimdi, az çözünen bir tuzu, A^+ ve B^- iyonları içermeyen elektrolitlerden oluşturulmuş bir çözeltide çözdüğümüzü düşünelim. Debye-Hückel kuramına göre, az çözünen AB elektrolitinin $\log \gamma_{\pm}$ değeri, iyon gücü düşük çözeltilerde, toplam iyon gücünün kare köküyle orantılı olacaktır. (4.39) bağıntısındaki $\log \gamma_{\pm}$ yerine Debye-Hückel sınır denklemindeki değerini koyarsak,

$$\log C = \frac{1}{2} \log K_c + Az + z \mu^{1/2} \quad (4.40)$$

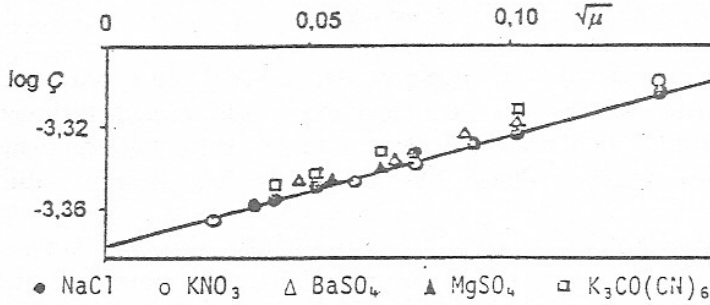
eşitliğini elde ederiz. Buradan anlaşılabacağı gibi, $\log C$ değerleri $\mu^{1/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilmesi beklenir. Doğrunun eğimi $Az + z$ 'ye, kayması ise $\frac{1}{2} \log K_c$ 'ye karşılıktır.

Okzalotetraminkobaltikdiaminodinitrookzalokobaltiat çok az çözünen bir 1-1 elektrolittir. Formülü,



olan bu tuzun, çeşitli iyon gücüne sahip çeşitli elektrolit çözeltilerinde gösterdiği çözünürlüklerin logaritmasını iyon gücünün kare köküne karşı alarak çizilen grafik Şekil 4.5'te görülmektedir. (Yapısı karışık olan bu tuzun seçilmesinin nedeni deney yapmaya uygun olmasıdır.) Görüldüğü gibi, çözeltideki diğer elektrolit de bir 1-1 elektrolit ise doğrunun eğimi beklenen 0,511 değerine çok iyi uymaktadır. Diğer tuzların iyon değerlikleri büyüdükçe bu uygunluk azalıyor. Ayrıca, çözelti derişikleştikçe uygunluk gitgide daha çok azalmaktadır.

Şekil 4.5'teki grafikte $\mu^{1/2} = 0$ için ekstrapolasyon yapılırsa, yukarda da belirttiğimiz gibi, $\frac{1}{2} \log K_c$ değeri elde edilir. Sözü edilen tuz için bu değer -3,377 olarak okunabiliyor. Öyleyse, $K_c = 1,76 \times 10^{-7}$ olacaktır.



ŞEKİL 4.5 Az çözünen bir 1-1 elektrolitin çözünürlüğünün, çözeltide bulunan diğer tuzların etkisiyle nasıl değiştiğini gösteren grafik.

Şimdi, (4.39) bağıntısına dönelim ve bu bağıntıyı $\log \gamma_{\pm}$ 'ye göre düzenleyelim:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{1}{2} \log K_c - \log \bar{C} \quad (4.41)$$

Sağ yandaki birinci terimin sayısal değerini ekstrapolasyonla belirlediğimize, ayrıca, çeşitli iyon güçlerine karşı gelen $\log \bar{C}$ değerlerini bildiğimize (Şekil 4.5'teki grafiğin çiziminde kullanılan değerler) göre, (4.41) bağıntısından yararlanarak, herhangi bir iyon gücüne karşı gelen etkinlik katsayısını hesaplayabiliriz. $\frac{1}{2} \log K_c$ değerini elde edebilmek için Debye-Hückel kuramına dayanan bir ekstrapolasyon yapmış olmamıza karşın, (4.41) bağıntısının Debye-Hückel kuramından bağımsız olduğu açıktır. Bu bağıntıyı çözünürlüğünü belirleyebileceğimiz herhangi bir tuza uygulayabiliriz.

Başka değerlik sınıfında bulunan elektrolitler için de (4.39) denklemine benzer bağıntıları benzer yollarla çıkarabiliriz. Örneğin, $A_2B(k) \leftrightarrow 2A^+ + B^{2-}$ şeklinde ayrışan bir tuzun çözünürlük çarpımı, şöyle bir bağıntıyla verilebilir:

$$K_c = a_{A^+}^2 a_{B^{2-}} = \gamma_{\pm}^3 m \cdot m \quad (4.42)$$

Tuzun çözünürlüğü \bar{C} ile gösterilirse, A^+ iyonunun derişimi $2\bar{C}$, B^{2-} iyonunun derişimi ise \bar{C} ile gösterilebilir. Öyleyse, $K_c = \gamma_{\pm}^3 (2\bar{C})^2 \bar{C} = \gamma_{\pm}^3 4\bar{C}^3$ yazabilir ve logaritma alıp düzenleyerek,

$$\log \zeta = (\log K_c - \log 4)/3 - \log \gamma_{\pm} \quad (4.43)$$

bağıntısını elde ederiz. Bundan sonra, A_2B gibi herhangi bir elektrolitin farklı iyon gücüne sahip çözeltilerindeki çözünürlükleriyle ilgili denel verilerden yararlanarak, yukarıda 1-1 elektrolitler için yaptığımız gibi, K_c ve $\log \gamma_{\pm}$ değerlerini bulabiliriz.

Anlattığımız bu yöntem, çözünürlük verilerine dayanarak etkinlik katsayısını bulmaya yaradığı gibi, tersine, etkinlik katsayısı bilinirken, çözünürlük değerinden yararlanarak K_c 'yi hesaplamaya da olanak sağlar.

ÖRNEKLER

- 25°C'de gümüş bromür ile doyurulmuş 0,010 M sulu potasyum bromür çözeltisindeki Ag^+ iyonlarının etkinliği $8,2 \times 10^{-11}$ M'dir.
 (a) Gümüş bromürün çözünürlük çarpımını bulunuz.
 (b) Gümüş bromürün arı sudaki çözünürlüğünü g/dm^3 olarak hesaplayınız. (Etkinlik katsayıları için Dizelge 4.1'deki değerlerden yararlanınız.)

(a) $AgBr \leftrightarrow Ag^+ + Br^-$ $K_c = a_{Ag^+} a_{Br^-}$ $a_{Ag^+} = 8,2 \times 10^{-11}$.
 1-1 elektrolitlerin 0,01 M çözeltilerinin ortalama etkinlik katsayısı 0,90 dolayındadır (Dizelge 4.1). Öyleyse, 0,010 M KBr çözeltisindeki Br^- iyonu etkinliği 0,0090 kadar olacaktır.
 Buna göre, $K_c = 8,2 \times 10^{-11} \times 9,0 \times 10^{-3} = 7,38 \times 10^{-13}$ olur.

(b) Arı sudaki çözeltide, Ag^+ ve Br^- iyonlarının derişimi tuzun çözünürlüğüne eşittir. Ayrıca, tuz çok az çözündüğü için etkinlik katsayısı 1'e çok yakındır. Öyleyse, etkinlik yerine derişim yazarak hesap yapabiliriz:

$$K_c = c_{Ag^+} c_{Br^-} = \zeta^2 = 7,38 \times 10^{-13} \Rightarrow \zeta = 8,59 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$\zeta = 8,59 \times 10^{-7} \times 187,8 = 1,61 \times 10^{-4} \text{ g/dm}^3.$$

Görüldüğü gibi, bir elektrolit arı suda çözülecek yerde, kendi iyonlarından birini içeren bir çözeltide çözülürse, çözünürlüğü azalmaktadır. (Arı sudaki Ag^+ derişimi $8,6 \times 10^{-7}$ iken, KBr çözeltisindeki Ag^+ derişimi $8,2 \times 10^{-11}$ dir.)

- Ag_2CrO_4 ile doyurulmuş 25°C'deki 0,10 M K_2CrO_4 çözeltisinde Ag^+ iyonu etkinliği $6,4 \times 10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Gümüş kromatin arı sudaki çözünürlüğünü hesaplayınız.

Önce çözünürlük çarpımını bulmalıyız. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ dengesine göre $K_c = a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{CrO}_4^{2-}}$ olacaktır. $a_{\text{Ag}^+} = 6,4 \times 10^{-6}$ olarak verilmektedir. CrO_4^{2-} iyonunun etkinliği ise kromat iyonu derişiminden bulunabilir. 1-2 elektrolitlerin 0,10 M çözeltilerinin ortalama etkinlik katsayısı 0,50 kadar (Dizelge 4.1) olduğuna göre, kromat iyonu etkinliği $0,10 \times 0,50 = 0,0050$ olur ve, $K_c = (6,4 \times 10^{-6})^2 \cdot 5,0 \times 10^{-2} = 2,05 \times 10^{-12}$ olarak bulunur. Ç mol Ag_2CrO_4 'ün çözünmesiyle 2Ç mol Ag^+ ve Ç mol CrO_4^{2-} oluşacağına göre, $K_c = (2\text{Ç})^2 \text{Ç} = 4\text{Ç}^3$ yazılabilir ve, $\text{Ç} = (K_c/4)^{1/3} = (2,05 \times 10^{-12}/4)^{1/3} = 8,1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ olarak bulunur.

- 3 CaF_2 'nin 25°C 'deki çözünürlük çarpımı $3,9 \times 10^{-11}$ kadardır. Bu tuzun,

- (a) arı sudaki,
(b) 0,10 M NaF çözeltisindeki çözünürlüğünü g/dm^3 olarak hesaplayınız.

$$(a) K_c = \text{Ç}(2\text{Ç})^2 = 4\text{Ç}^3 \Rightarrow \text{Ç} = 2,14 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ g/dm}^3$$

$$(b) \text{Ç} = c_{\text{Ca}^{2+}} = K_c/c_{\text{F}^-}^2 = 3,9 \times 10^{-11}/(10^{-1})^2 = 3,9 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

$$= 3,1 \times 10^{-7} \text{ g/dm}^3$$

1-1 elektrolitlerin 0,10 M çözeltilerinin etkinlik katsayısı 0,78 kadar olduğuna göre, etkinlik düzeltmesi yaparak, yani derişim yerine etkinlikleri kullanarak daha doğru bir değer de elde edebiliriz:

$$\text{Ç} = K_c/a_{\text{F}^-}^2 = 3,9 \times 10^{-11}/(10^{-1} \times 0,78)^2 = 6,39 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

$$= 5,0 \times 10^{-7} \text{ g/dm}^3$$

- 4 Bir 1-1 elektrolitin, iyon gücü $2,50 \times 10^{-3}$ olan bir çözeltideki çözünürlüğü $4,48 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ olarak belirlenmiştir. Çözünürlük çarpımı $1,80 \times 10^{-7}$ olduğuna göre, elektrolitin bu çözeltideki ortalama etkinlik katsayısını hesaplayınız.

$$(4.41) \text{ bağıntısından, } \log \gamma_{\pm} = \frac{1}{2} \log 1,80 \times 10^{-7} - \log 4,48 \times 10^{-4} \Rightarrow$$

$$\gamma_{\pm} = 0,947 \text{ olarak bulunur.}$$

SORULAR-SORUNLAR 4.9

- 1 A_xB_y gibi bir elektrolitin çözünürlük çarpımı bağıntısını çıkarınız. Seyreltik çözeltiler için bu bağıntı nasıl basitleştirilebilir?
- 2 Çözünürlük çarpımını bulmak için iki yol anlatınız.

- 3 Az çözünen bir tuzun çözünürlük çarpımını ortamın iyon gücüne bağlayan bir bağıntı çıkarınız. Bu bağıntı Debye-Hückel kuramını sınamakta nasıl kullanılabilir?
- 4 Az çözünen bir tuzla ortak iyonu bulunmayan başka nötral tuzların çözeltide bulunması, az çözünen tuzun çözünürlüğünü artırır mı, azaltır mı? (Soru 3'te çıkardığınız bağıntıdan yararlanınız.)
- 5 Az çözünen bir tuzla ortak iyonu bulunan başka nötral tuzların çözeltide bulunması, az çözünen tuzun çözünürlüğünü artırır mı, azaltır mı? (Çözünürlük çarpımı bağıntısından yararlanınız.)
- 6 Bir elektrolitin ortalama etkinlik katsayısını elektrolitin ayrışmasından yararlanarak nasıl bulabilirsiniz?
- 7 Kurşun iyodat $Pb(IO_3)_2$ ile doyurulmuş 0,0050 M potasyum iyodat KIO_3 çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarının etkinliği, $25^\circ C$ 'de $1,3 \times 10^{-8}$ M olarak belirlenmiştir. Kurşun iyodatin,
 (a) çözünürlük çarpımını,
 (b) arı sudaki çözünürlüğünü hesaplayınız.
- 8 Gümüş bromat $(AgBrO_3)$ 'ın çözünürlük çarpımı $25^\circ C$ 'de $4,1 \times 10^{-13}$ 'tür. Bu tuzun;
 (a) arı sudaki,
 (b) 0,050 M potasyum bromat $KBrO_3$ çözeltisindeki çözünürlüğünü g/dm^3 olarak hesaplayınız.
- 9 Bir $M^{+3}A_3^-$ tuzunun suda $25^\circ C$ 'deki çözünürlüğü $5,04 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ olarak bilinmektedir. Debye-Hückel sınır denkleminin uygulanabildiğini varsayarak, bu tuzun 0,0050 M baryum klorür $BaCl_2$ çözeltisindeki çözünürlüğünü hesaplayınız.
- 10 $Ba(IO_3)_2$ 'nin sudaki çözünürlüğü $25^\circ C$ 'de $5,46 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ kadardır. Debye-Hückel sınır denkleminin uygulanabileceğini varsayarak, baryum iyodatin 0,010 M sodyum klorür çözeltisindeki çözünürlüğünü hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

- 7 (a) $2,75 \times 10^{-13}$; (b) $2,3 \times 10^{-2} \text{ g/dm}^3$.
 8 (a) $1,5 \times 10^{-4} \text{ g/dm}^3$; (b) $3,3 \times 10^{-9} \text{ g/dm}^3$.
 9 $7,3 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.
 10 $6,28 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

İyonlu Çözeltilerde Denge

5.1 GİRİŞ

Çözünmüş olan bir maddenin iyonlarına ayrışması olayı, kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, denge yasalarını uygulayarak anlatılabilir. İyonların elektrikle yüklü olması ne termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarının, ne de onlardan çıkarılan diğer bütün sonuçların uygulanmasında zorluk çıkarır. Yalnız, elektrolit çözeltileriyle ilgili denge bağıntılarını türetirken, çözeltinin ideal sayılıp sayılamayacağını düşünmek, buna göre de, derişimleri mi yoksa etkinlikleri mi kullanmak gerekeceğine karar vermek yeterlidir.

Potansiyel elektrolitler çok az sayıda iyon meydana getirdikleri için, bunların yüksek derişimli çözeltilerinde bile iyon gücü pek büyük olamaz. Dolayısıyla etkinliklerin yerine derişimleri rahatlıkla kullanabiliriz. Ama eğer çözeltide birkaç elektrolit bir arada bulunuyorsa iyon gücü büyük olabilir ve denge hesabı yaparken, derişimi düşük olan iyonlar için dahi, etkinlikleri kullanmak gerekebilir. Ayrışmamış moleküllerin etkinliği iyon gücünden pek az etkilendiği için, denge bağıntısında yalnızca iyonların etkinliği üzerinde durmak bazen yeterli olabilir.

Gerçek elektrolitler, özellikle seyreltik çözeltilerde, hemen bütünüyle ayrışmış durumdadır. Bu nedenle, böyle elektrolitlerin çözeltilerindeki iyon gücü, derişim arttıkça hızla büyür. Bu nedenle, gerçek elektrolitlerle ilgili durumlarda etkinlik yerine derişim kullanılabilmesi ancak çok seyreltik çözeltilerde mümkün olur. Gerçek elektrolitlerin derişik çözeltilerinde, iyonların bir

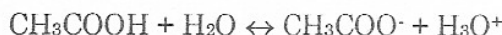
kısmı iyon çifti oluşturarak ayrılmamış moleküllere eşdeğer nötral birimlere dönüşmüşlerdir. Bazı hallerde, gerçekte hiç iyonlaşmamış birimler (PbCl^+ veya TlCl gibi) de var olabilir. Böyle durumlarda, gerçek elektrolitler için de bir iyon dengesinden söz edilebilir.

SORULAR 5.1

- 1 Denge yasaları elektrolit çözeltilerine de uygulanabilir mi? Açıklayınız.
- 2 Gerçek ve potansiyel elektrolit çözeltilerine denge yasalarının uygulanışında nelere dikkat edilmesi gerekir?

5.2 SEYRELTME YASASI

Potansiyel elektrolit çözeltilerinde iyonlarla ayrılmamış moleküller arasında bir denge kurulmuştur. Örneğin, asetik asit çözeltisinde,



dengesi vardır. Bu dengeye kütle etkisi yasasını uygulayabiliriz:

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.1)$$

Çözelti seyreltikse çözücünün etkinliğinin sabit kalacağı varsayılabilir ve dolayısıyla (5.1) bağıntısındaki su etkinliği de denge sabitinin içine katılabilir. Böylece, asetik asidin ayrışma dengesi için,

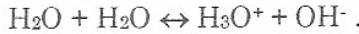
$$K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (5.2)$$

bağıntısı yazılabilir. K_a sabitine genel olarak, **termodinamik ayrışma sabiti**, veya kısaca **ayrışma sabiti** denir.

Suyun kendisi de, asetik asit gibi, fakat çok daha az oranda, iyonlaşır:

DİZELGE 5.1 Bazı asitlerin ve suyun çeşitli sıcaklıklardaki ayrışma sabitleri.

ELEKTROLİT	$K_a \times 10^5$						
	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Formik asit	16,38	17,28	17,65	17,68	17,16	16,50	15,51
Asetik asit	1,657	1,729	1,753	1,750	1,703	1,633	1,542
Propiyonik asit	1,274	1,326	1,338	1,326	1,280	1,229	1,160
n-Butirik asit	1,578	1,579	1,551	1,489	1,395	1,302	1,199
$K_{su} \times 10^{-14}$	0,13	0,36	0,86	1,89	3,80	5,60	12,6



Bu iyonlaşma tepkimesinin termodinamik ayrışma sabiti için,

$$K_{a(su)} = \frac{a_{H_3O^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad (5.3)$$

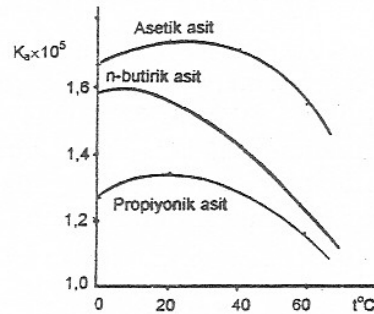
bağıntısını yazabiliriz. Bu bağıntıdaki su etkinliğinin de sabit olduğu varsayılabilir ve ayrışma sabitinin içine katılabilir. Böylece **suyun iyon çarpımı** denen,

$$K_{su} = a_{H_3O^+} a_{OH^-} \quad (5.4)$$

bağıntısı elde edilir.

Diğer bütün denge sabitleri gibi, elektrolitlerin ayrışma sabiti ve suyun iyon çarpımı da sıcaklıkla değişir. Çeşitli elektrolitlerin ve suyun ayrışma sabitinin sıcaklıkla nasıl değiştiği Dizelge 5.1'de ve Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Dizelgedeki değerler veya şekildeki eğriler incelenirse ayrışma sabitlerinin bir maksimumdan geçtiği görülür. Bir maksimumun görülmesi ayrışma sabitini etkileyen iki zıt etkenin bulunduğu gösterir.



ŞEKİL 5.1 Bazı asitlerin ayrışma sabitlerinin sıcaklıkla değişimi.

Herhangi bir ayrışma olayı sırasında her zaman ısı soğurulduğu için, sıcaklığın yükselmesi dengeyi sağa doğru (yani ayrışma yönüne doğru) yönleltecektir. Böylece, K_a büyür. Ama, öte yandan, sıcaklık artışı, çözücü olarak kullanılan suyun dielektrik sabitinin küçülmesine neden olduğundan iyon çifti oluşumu kolaylaşacak, denge sola doğru dönecek, K_a küçülecektir. Bu iki zıt etkinin birlikte etkimesinin sonucu olarak, ayrışma sabiti, ikinci etken daha güçlü olmaya başlayıncaya kadar büyür ve sonra küçülür. Suyun iyon çarpımı ise sıcaklıkla sürekli olarak artar. Çünkü iyon sayısı son derece azdır ve dolayısıyla iyon çifti oluşumunun pek etkisi olmaz. Yani, su halinde, yalnızca birinci etken söz konusudur. (Dizelge 5.1'de 60°C'ye kadar olan K_{su} değerleri verilmiştir. 100°C'de K_{su} 74×10^{-14} 'e yükselmekte, 200°C'de ise 400×10^{-14} olmaktadır.)

(5.2) bağıntısındaki etkinliklerin yerine analitik derişimler (örneğin molalite) ve bunlara uygun etkinlik katsayıları yazılırsa,

$$K_{a(CH_3COOH)} = \frac{c_{CH_3COO^-} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{CH_3COOH}} \cdot \frac{f_{CH_3COO^-} \cdot f_{H_3O^+}}{f_{CH_3COOH}} \quad (5.5)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıda sağda bulunan ilk terim, elektrolitin analitik derişimlere göre yazılmış ayrışma sabitidir:

$$k_c = \frac{c_{CH_3COO^-} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{CH_3COOH}} \quad (5.6)$$

Ayrışma sabitinin, (5.2) bağıntısında olduğu gibi etkinliklere bağlı olarak yazılması kuşkusuz daha doğrudur. Ama, seyreltik çözeltilerde etkinlik katsayıları 1'e çok yakın olduğu için, (5.5) bağıntısında sağdaki ikinci terim 1 sayılabilir ve K_a yerine k_c kullanılabilir. Elektrolitin analitik derişimini c ile, ayrışma derecesini α ile göstererek,

$$c_{CH_3COO^-} = c_{H_3O^+} = c\alpha$$

$$c_{CH_3COOH} = c(1 - \alpha)$$

yazılabileceği açıktır. Buna göre (5.6) eşitliği,

$$k_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (5.7)$$

haline gelmiş olur. Bu bağıntı, 1888'de W. Ostwald tarafından bulunan seyreltme yasasının en basit ifadesidir.

Bu bağıntıya göre, k_c büyüdükçe ayrışma derecesinin artacağı açıktır. Öyleyse, k_c değeri, örneğin bir asidin asitlik derecesinin ölçüsü olarak kullanılabilir. Zayıf elektrolit olarak bilinen CH_3COOH , NH_4OH , vb gibi elektrolitlerde k_c 'nin sayısal değeri 10^{-5} ile 10^{-9} arasında değişirken, orta derecede kuvvetli sayılan H_3PO_4 , CHCl_2COOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vb gibi elektrolitlerde 10^{-2} ile 10^{-4} arasında değişir. Eğer k_c 10^{-10} 'dan daha küçükse elektrolitin çok zayıf olduğu düşünülür. H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, HCN , vb böyledir.

Ayrışma derecesinin çok küçük olduğu durumlarda, (5.7) bağıntısının paydasında bulunan α , 1'in yanında yok sayılabilir. Dolayısıyla, böyle durumlarda ayrışma derecesinin elektrolit derişiminin kare köküyle orantılı olduğunu gösteren,

$$k_c = c\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_c}{c}} \quad (5.8)$$

bağıntısı elde edilir.

Elektrolit ikiden çok iyonla ayrışıyorsa k_c bağıntısı daha karışık olur. Örneğin, CaCl_2 'nin ayrışması için,

$$k_c = \frac{c\alpha(2c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{4c^2\alpha^3}{1-\alpha}$$

yazılabilecek ve dolayısıyla,

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_c}{4c^2}} \quad (5.9)$$

olacaktır.

Potansiyel elektrolitler için, iletkenlik oranının ayrışma derecesine eşit alınabileceğini görmüştük (Kesim 3.7). (5.7) bağıntısındaki α 'ların yerine Λ/Λ_0 koyarsak,

$$k_c = c \frac{\Lambda^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} \quad (5.10)$$

bağıntısını elde ederiz ve böylece k_c 'yi iletkenlik ölçmelerine dayanarak belirleyebiliriz.

Bir sabit gibi görülmesine karşın, k_c 'nin ancak çok seyreltik çözeltilerde (etkinlik katsayısının 1 sayılabileceği hallerde) sabit olabileceği, bunun dışında değişken bir nicelik olduğu açıktır. Bu nedenle, k_c 'yi ayrışma sabit olarak değil de bir **ayrışma fonksiyonu** olarak düşünmek daha doğrudur. Gerçek ayrışma sabiti, (5.2) veya (5.5) bağıntısıyla ifade edilen K_a 'dır. Eğer çözeltinin iyon gücü yeterince düşükse, ayrışmamış asetik asit moleküllerinin etkinlik katsayısı 1'e çok yakın olacağından, (5.5) bağıntısı,

$$K_{a(CH_3COOH)} = k_c f_{CH_3COO^-} f_{H_3O^+} \quad (5.11)$$

şeklinde basitleştirilebilir. (K_a 'yı hesaplamak için gereken etkinlik katsayılarını nasıl belirleyebileceğimizi Kesim 4.9'da görmüştük.)

ÖRNEKLER

- 1 20°C'de, 0,100 mol/dm³ derişimli asetik asit çözeltisindeki,
 - (a) hidrojen iyonu derişimini,
 - (b) ayrışma derecesini hesaplayınız. (Ayrışma sabiti için Dizelge 5.1'den yararlanınız.)

(a) (5.6) bağıntısına göre, $k_c = c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 / (c - c_{\text{H}_3\text{O}^+})$ yazılabilir. Paydadaki hidrojen iyonu derişimi çözeltinin stokiyometrik derişiminin yanında yok sayılabilir ve hidrojen iyonu derişimi kolayca, $1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ olarak hesaplanır. Daha incelikli bir değer elde etmek için bağıntıyı kısaltma yapmadan olduğu gibi kullanmak ve oluşan ikinci derece denklemini çözmek gerekir. Böylece $1,315 \times 10^{-3}$ değeri elde edilir. (Bu hesabı yapınız.) Hidrojen iyonu derişimini, önce (b) şıkkını çözüp α 'yı bulduktan sonra, c ile çarparak da bulabiliriz.

(b) (5.8) bağıntısından, $\alpha = (1,753 \times 10^{-5} / 0,100)^{1/2} = 0,0132$ bulunur.

- 2 Bir HA asidinin 0,010 M sulu çözeltisinde 25°C 'deki ayrışma derecesi 0,087'dir. Ayrışma sabitini hesaplayınız.

(5.7) bağıntısından, $k_c = (0,087^2 \times 0,010) / (1 - 0,087) = 8,3 \times 10^{-5}$ bulunur.

- 3 Örnek 2'deki elektrolitin termodinamik ayrışma sabitini hesaplayınız.

(5.11) bağıntısına göre, $K_{a(\text{HA})} = k_c f_{\text{A}^-} f_{\text{H}_3\text{O}^+} = k_c f_{\pm}^2$ yazılabilir. k_c , $8,3 \times 10^{-5}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, Debye-Hückel sınır denkleminde,

$\log f_{\pm} = -0,512 \times 1 \times 1 (0,010 \times 0,087)^{1/2} = -0,01510 \Rightarrow f_{\pm} = 0,966$ bulunur. Öyleyse, $K_{a(\text{HA})} = 8,3 \times 10^{-5} \times 0,966 = 8,0 \times 10^{-5}$ olacaktır.

SORULAR-SORUNLAR 5.2

- 1 Termodinamik ayrışma sabiti ne demektir? Örnekleyerek açıklayınız.
- 2 Suyun iyon çarpımı ne demektir? Açıklayınız.
- 3 Ayrışma sabitleri ve suyun iyon çarpımı sıcaklıkla nasıl değişir? Neden?
- 4 Ayrışma sabiti ile ayrışma fonksiyonu arasında ne fark vardır?
- 5 Ayrışma sabiti ayrışma derecesine nasıl bağlanabilir? Çeşitli elektrolit tipleri için örnekler veriniz.
- 6 Ayrışma sabitini iletkenlik ölçmelerinden nasıl hesaplayabilirsiniz?
- 7 0,020 M asetik asit çözeltisinde 25°C 'de $\Lambda_0 = 0,03907 \text{ S m}^2$ ve $\Lambda = 0,001157 \text{ S m}^2$ olarak belirlenmiştir.

(a) k_c değerini bulunuz.

(b) K_a değerini bulunuz.

- 8 Bir AB_2 tuzunun 0,0120 M çözeltisinde, $25^\circ C$ 'deki ayrışma derecesi $0,928^\circ$ dir.

(a) K_c 'yi bulunuz.

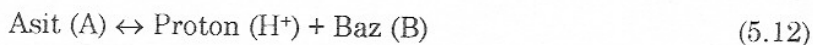
(b) K_a 'yi bulunuz.

SORUNLARIN YANITLARI

- 7 (a) $1,8 \times 10^{-5}$; (b) $1,7 \times 10^{-5}$. 8 (a) 0,533; (b) 0,375.

5.3 ASİTLER VE BAZLAR

Asitleri ve bazları basitçe, hidrojen iyonu (hidronyum iyonu) ve hidroksil iyonu verebilen maddeler olarak tanımlamaya alışmışsınız. Ama, bu tanımlar ancak sulu çözeltiler söz konusu ise geçerlidir. Eter, benzen, nitro bileşikleri, vb gibi çözücüler kullanılıyorsa yeni bir tanım yapmak gerekir. Asit ve bazların katalitik etkileri üzerine yapılan araştırmaların sonuçlarına dayanan J. Brönsted ve T. Lowry böyle bir tanım yapmışlardır. Bu tanıma göre, *proton verebilen maddelere asit, proton bağlayabilen maddelere baz* denir. Öyleyse, bir asit ile bir baz,



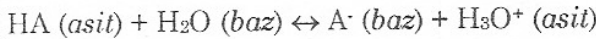
bağıntısı nedeniyle birbiriyle ilişkili olacaktır. Böyle bir bağıntıyla birbirine bağlanabilen asit ile bazın oluşturduğu çift *eşlenik (konjuge) asit-baz çifti* denir.

Protonların çözeltide serbest halde bulunabilme olasılığı çok düşüktür. Bu nedenle, çözünmüş bir asit tarafından verilen protonlar genellikle bir çözücü molekülüne bağlanmış durumdadır. Eğer çözücü molekülünün proton bağlama yeteneği yoksa, çözünen madde asit özeliği gösteremeyecek demektir. Bunun gibi, çözücü molekülünün proton verme yeteneği yoksa, çözünen madde baz özeliği gösteremez. Başka bir deyişle, bir maddenin asit özeliği gösterebilmesi ancak çözücünün baz özeliğine sahip olmasıyla mümkün olur. Bu durumda, A_1 maddesi B_2 maddesine bir proton verir; kendisi B_1 bazına dönüşürken protonu alan madde A_2 asidine

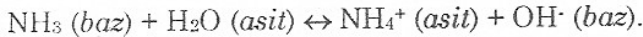
dönüşür (Proton alış verişiyile ilgili tepkimelere **protolitik tepkime** deniyor): $A_1(\text{asit}) + B_2(\text{baz}) \leftrightarrow B_1(\text{baz}) + A_2(\text{asit})$. Bu tepkimedeki A_1 - B_1 ve B_2 - A_2 çiftleri, eşlenik asit ve baz çiftleridir.

Proton bağlayabilen, yani baz özeliği gösteren çözücülere **protofilik çözücü** deniyor. Proton veren, yani asit özeliği gösteren çözücülere ise **protofobik çözücü** (veya **protojenik çözücü**) denir. Su, alkoller, aseton, eterler, sıvı amonyak, aminler, bazı formik ve asetik asitler protofilik çözücülerdir. En protofobik (protojenik) çözücüler ise, arı asitler (sülfürik asit, asetik asit, formik asit, vb) ile sıvı HCl ve HF gibi çözücülerdir. Su ve alkoller protofilik özellik yanında protojenik özellik de gösterir. Böyle çözücülere **anfoprotik** (veya **anfoterik**) çözücüler denir. Benzen gibi, ne proton bağlayan ne de veren çözücülere ise **aprotik çözücü** deniyor.

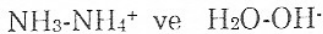
HA gibi bir asidin sulu çözeltisinde,



dengesi vardır. Bu dengedeki eşlenik asit-baz çiftleri HA - A^- ve H_2O - H_3O^+ çiftleridir. Bazların sudaki çözeltiğinde de benzer dengeler oluşur:



Bu dengedeki eşlenik çiftler,



çiftleridir. Verilen örneklerden anlaşıldığı gibi, Brönsted-Lowry asit-baz tanımı yalnızca moleküllere değil iyonlara da uygulanabilmektedir.

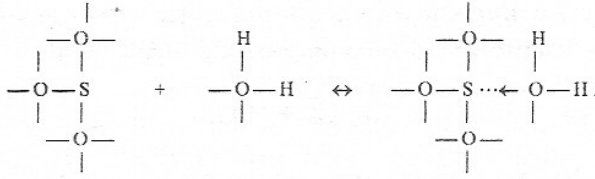
Suyun protofilik özeliği çok belirgin olduğu için, kuvvetli denilen birçok asit suda çözüldükleri zaman protonlarının tümünü veya tümüne yakını suya verir. Aynı asitler daha az protofilik bir çözücüde çözümlerse asidin ancak bir kısmı ayrılmaya uğrar. Bu özellikten yararlanarak, suda hepsi de bütünüyle ayrıştıkları için

hangisinin daha kuvvetli olduğu anlaşılamayan asitleri derecelendirmek olanağı vardır. Çözücü olarak daha az protofilik bir madde, örneğin asetik asit kullanılırsa, çözülen asitlerin kimi daha az kimi daha çok ayrışacak ve bir sıralama yapılabilecektir. Deneyler, çok kullanılan asitlerin asitlik kuvvetinin, $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ sırasıyla azaldığını göstermiştir. Asitlik kuvveti sırasının gerçekten böyle olduğu başka yöntemlerle (potansiyometrik yöntemler, katalitik etkinlik, vb) de gösterilmiştir. Bu asitlerin asetik asit içindeki ayrışma dereceleri pek büyük değildir. Yani, asetik asitli çözeltilerinde hepsi de zayıf asit gibi görünmektedir. Ama, böyle çözeltilerde oluşan solvatize (asetize) hidrojen iyonu $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, çok büyük bir etkinlik gösterir. Aslında kendisi de protojenik bir madde olan asetik asit, fazladan bağladığı protonu büyük bir istekle verir. Bu nedenle, $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ iyonu çok kuvvetli asit özeliği gösterir. Böyle iyonlar içeren çözeltilere **süper asidik çözelti** denir.

Aynı bir asit, kullanılan çözücüye bağlı olarak zayıf veya kuvvetli olabildiği gibi, bazlar da çözüldükleri çözücüye bağlı olarak zayıf veya kuvvetli baz özeliği kazanabilir. Çözücünün protojenik özeliği kuvvetlendikçe, içinde çözünen baz daha kuvvetli olur.

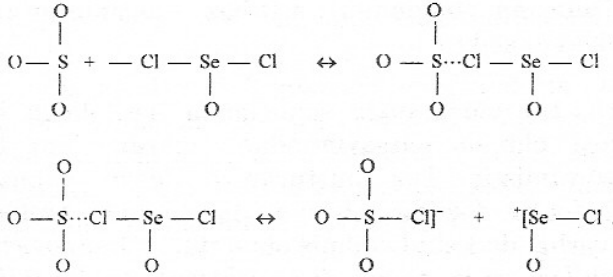
Brönsted-Lowry asit-baz kuramının yararlı olduğu açıkça görülüyor. Fakat, çok belirgin olarak asit veya baz özeliği gösteren bazı bileşiklerin durumu bu kuramla açıklanamamaktadır. Bu nedenle başka kuramlar da geliştirilmiştir. Bunlardan ikisi olan, K. Lewis'in *elektronik asit kuramı* ile M. Usanovich'in *aprotik kuramı* üzerinde biraz duracağız.

Lewis kuramı, asit-baz ilişkisinin yalnızca bir proton alış verişinden ibaret olmadığı varsayımına dayanır. Lewis'e göre, **asit**, kendine kararlı bir elektron düzeni sağlamak (genellikle elektron düzenini oktete ulaştırmak) için diğer bazı moleküllerden elektron çifti kabul edebilen, **baz** ise, bir elektron çiftini diğer bir atomun elektron düzenini tamamlamak için onunla paylaşabilen maddedir. Örneğin, SO_3 ile H_2O arasındaki etkileşimde H_2O baz rolündedir. Çünkü ortaklanmamış bir elektron çiftine sahiptir. SO_3 ise onun elektron çiftine ortak olduğu için bir asittir:

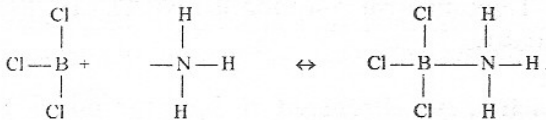


Böylece oluşan birleşik molekül, $O_3SOH_2 + 2H_2O \leftrightarrow SO_4^{2-} + 2H_3O^+$ dengesine göre ayrışarak sülfat ve hidronyum iyonlarını oluşturur.

Bu olayda, sonuç olarak, gene bir proton alış veriş olmuş gibi görünüyor. Ama, her zaman böyle olmayabilir. Örneğin, baz rolü oynayan selenyum oksiklorür $SeOCl_2$ ile asit rolü oynayan kükürt trioksit SO_3 arasında da benzer bir elektron çifti ortaklanması olur. Ama, oluşan birleşik molekül proton alış veriş olmadan iyonlara ayrışır:

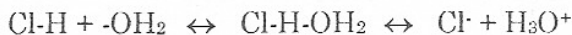


Lewis'in görüşüne göre, elektron çifti paylaşımı sonunda oluşan ürünün iyonlaşması veya iyonlaşmaması asit-baz etkileşmesi bakımından önemli değildir. Örneğin, bor triklorür BCl_3 (asit) ile amonyak NH_3 (baz) arasındaki asit-baz etkileşmesinde oluşan ürün iyonlara ayrışmamaktadır:



Lewis kuramı oldukça genel bir kuramdır. Ama, bazı durumlarda kuramdan çıkarılan sonuçlar deney sonuçlarına

uymayabilmekte ve bu duruma bir açıklama getirilememektedir. Örneğin, HCl ile su arasındaki etkileşme, Lewis kuramına göre,



şeklinde dir. Ama, bu tepkimeye göre oluştuğu düşünülen ara üründe ortadaki H atomunun çevresinde dört elektron bulunmaktadır ve kuvantum mekaniğine göre böyle bir durumun ortaya çıkması mümkün değildir.

Lewis kuramı (1938-1939) temelde kimyasal etkileşmelerin atomların çevresinde elektron oktetleri oluşturmakla ilgili olduğu varsayımına dayanır. Dolayısıyla genel ve bağımsız bir kuram olamaz. Çünkü, şimdiki bilgilerimize göre, kararlı bir oktet düzeniyle hiç ilişkisi olmayan birçok bileşik oluşabilmektedir. Atom yapısı ve kimyasal bağla ilgili bilgilerimiz değiştikçe, bileşik oluşumu mekanizmasına bağlanan asit-baz kuramının da değiştirilmesi gerekeceği açıktır.

M. Usanovich, tuz oluşumuyla sonuçlanan her olayın bir asit-baz etkileşmesi olduğu varsayımından çıkarak yeni bir asit-baz tanımı türetmiştir. Tuz oluşturan maddeler yalnızca hidrojen içeren maddeler değildir. Öyleyse, bu tanımla protonu olmayan asitlerin varlığı da kabul edilmiş olmaktadır. Usanovich'e göre, *katyon verebilen veya anyon (ve elektron) bağlayabilen maddeler asittir. Katyon bağlayabilen veya anyon verebilen maddeler ise bazdır.* Örneğin, $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$ tepkimesinde Na_2O bir bazdır. Çünkü O^{2-} anyonunu vermiştir. SiO_2 ise bir asittir; çünkü bu anyonu bağlamıştır. Bunun gibi, $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{HI} \leftrightarrow \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+ + \text{I}^-$ ve $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H} + \text{CH}_3\text{I} \leftrightarrow \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+ + \text{I}^-$ tepkimelerine katılan HI ve CH_3I birer asittir. Çünkü iki bileşik de birer katyon vermiştir. Bu katyonlar $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ve $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ bazlarına bağlanmıştır. Tepkimelerin sonunda ise $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$ asidi ile I^- bazı meydana gelmiştir.

Gerçekte, Usanovich'in ve Brönsted'in baz tanımları bir noktada birleşmektedir. Brönsted'e göre baz proton bağlayabilen bir bileşiktir. Usanovich'e göre ise baz, protondan başka katyonlar da bağlayabilir. Ama asit tanımında bu uygunluk yok olmaktadır.

Asit, Brönsted'e göre proton verebilen bir madde iken, Usanovich'e göre protondan başka herhangi bir katyon da verebilen, ayrıca, bir anyon (ve elektron) bağlayabilen bir maddedir. Örneğin, $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$ tepkimesinde elektron bağlayan Cl_2 bir asittir. Bu elektronu veren Na ise bir bazdır. Aynı düşünceyle, oluşan Na^+ 'nın bir asit, Cl^- 'nin ise baz olduğu söylenebilir.

Görüldüğü gibi Usanovich'in asit-baz tanımı, tuz oluşumu tepkimelerini, indirgenme-yükseltgenme tepkimelerini ve değiş-tokuş tepkimelerini de kapsamaktadır. Ayrıca, bütün kimyasal tepkimeler bir elektron alış verişiyile ilgili olduğuna göre, bu tanım bütün kimyasal bileşikler için geçerlidir. Yani, Usanovich genellikle anladığımız biçimde bir asit-baz sınıflandırması yapmamıştır. Daha da ileri gidersek, başlangıçta yaptığı tanımların açık olmadığını da söyleyebiliriz. Örneğin, Na, bir Na^+ katyonu ile bir elektron oluşturmaktadır. Öyleyse, katyon verebildiği için asit, anyon (elektron) verebildiği için baz sayılacaktır. Demek ki, onun asit ve baz kavramları bağlı kavramlardır. Ayrıca, Usanovich'in asit-baz sınıflandırmasının çok genel bir yapıda olması, bu sınıflandırmanın alıştığımız anlamdaki asit ve bazların incelenmesinde pek de kullanışlı olmamasına yol açar. Bu nedenlerle, bütün bu asit-baz kavramlarından yerinde ve gerektiğinde yararlanmak en iyisidir.

SORULAR 5.3

- 1 Brönsted-Lowry asit-baz kavramını kısaca anlatınız.
- 2 Protolitik tepkime, protofilik çözücü, protojenik çözücü, anfoprotik çözücü, aprotik çözücü, eşlenik asit-baz kavramlarını tanımlayınız.
- 3 Suda bütünüyle ayrıışan asitlerin hangisinin daha kuvvetli olduğu nasıl anlaşılır? En kuvvetli asitler hangileridir?
- 4 Süper asidik çözelti ne demektir?
- 5 Lewis'in asit-baz tanımını açıklayınız, örnekleyiniz.
- 6 Lewis kuramının çürük noktası neresidir? Bu kuramın verdiği sonuçlarla deney sonuçları arasında uyumsuzluklar var mıdır? Örnekleyiniz.
- 7 Usanovich'in asit-baz tanımı nasıldır? Bu kuramla Brönsted-Lowry kuramı arasındaki benzerlikler ve farklar nelerdir? Örnekleyiniz. Bu kuramın iyi ve kötü yanlarını belirtiniz. Asit-baz kavramlarının değerlendirilmesinde nasıl bir yaklaşım içinde olunması en iyisidir?

5.4 PROTOLİTİK DENGE

Bir asidin proton ile bir eşlenik baza ayrışması tepkimesi de, diğer bütün tepkimeler gibi, bir denge konumuna kadar ilerler. Örneğin, asetik asidin $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ denklemine göre ayrışması tepkimesinde de bir denge kurulur. Bununla ilgili denge sabiti,

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} a_{\text{H}^+} \quad (5.13)$$

biçiminde yazılacaktır. Bu sabit, asetik asidin serbest bir proton ile bir baza ayrışması tepkimesinin gerçek termodinamik ayrışma sabitidir. **Asitlik sabiti** de denen bu sabit, (5.1) bağıntısıyla anlatılan ve asetik asit, hidronyum iyonu ve baz arasındaki dengeyi tanımlayan termodinamik ayrışma sabitiyle karıştırılmamalıdır. İkisi arasındaki ilişkiyi ve ikisinin farklı şeyler olduğunu daha açık olarak aşağıdaki gibi anlatabiliriz.

Asit tarafından verilen protonların çoğu baz rolünde bulunan diğer moleküllere bağlanır. Asit suda çözülmüşse bağlanma su molekülleriyle olur: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$. Bu olayda H_3O^+ birimleri asit, H_2O molekülleriye baz rolündedir. H_3O^+ iyonunun gerçek termodinamik ayrışma sabiti,

$$K_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} a_{\text{H}^+} \quad (5.14)$$

olacaktır. (5.13) bağıntısını (5.14) bağıntısına bölersek,

$$\frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = K \quad (5.15)$$

bağıntısını elde ederiz ki, işte bu sabit (5.1) bağıntısıyla anlatılan sabittir.

(5.15) bağıntısının ilgili olduğu tepkimede, yani asetik asidin suda ayrışması olayında, iki ters tepkime birden olmaktadır. Bir yandan asetik asit molekülleri su moleküllerine proton verirken, öte yandan hidronyum iyonları aldıkları protonları asetat iyonlarına geri vermektedir. Sabitin sayısal değeri, birinci asidin (asetik asit) ikinci asitten (hidronyum iyonu) kaç defa kuvvetli olduğunu anlatır. Asitlerin kuvvetlerini kestirebilmek için her şeyden önce ilgilenmemiz gereken şey bu orandır.

K 'nın değerini hesaplayabilmek için elimizde çeşitli maddelerin gerçek termodinamik ayrışma sabitlerinin bulunması gerekir. Hiç olmazsa bir tek gerçek termodinamik ayrışma sabitini bilsek, ona dayanarak diğerlerini belirlememiz mümkün olabilir. Fakat hiçbir gerçek termodinamik ayrışma sabitini belirlemek olanağı yoktur. Bu nedenle, gerçek termodinamik ayrışma sabitlerinin arasından keyfi olarak seçeceğimiz birine keyfi bir değer vermek zorunda kalırız. Bu keyfi değer, sabitin gerçek değerinin bilinmeyen bir çarpanla çarpımı gibi düşünülmelidir. Böylece, diğer bütün ayrışma sabitlerini seçilen keyfi değere bağlı olarak belirleyebiliriz. Belirlenen bu değerlerin, aynı bilinmeyen çarpanla çarpılmış bağıl değerler olacağı açıktır. Ama bundan bir zarar gelmez. Çünkü, (5.15) bağıntısında önemli olan mutlak değerler değil oranlardır. Bilinmeyen çarpanlar birbirini götürüleceği için, bu bağıntıdaki gerçek termodinamik ayrışma sabitlerinin yerine bağıl sabitler rahatlıkla kullanılabilir.

Peki, başlangıç noktası olarak hangi maddenin gerçek ayrışma sabitini almalıyız? Çözeltilerin pek çoğu suyla yapıldığına göre, (5.15) bağıntısında en çok gereksinime duyacağımız değer hidronyum iyonunun gerçek termodinamik ayrışma sabitidir. Bu nedenle referans noktası olarak hidronyum iyonunun gerçek termodinamik ayrışma sabiti seçilmiş ve hesapları kolaylaştırmak için de bu sabitin sayısal değerinin 55,5 olduğu varsayılmıştır. (5.15) bağıntısında bu değeri yerine koyarsak,

$$\frac{K_{CH_3COOH}}{55,5} = \frac{a_{CH_3COO^-} a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH} a_{H_2O}} \quad (5.16)$$

DİZELGE 5.2 Çeşitli bileşiklerin, sulu çözeltide, 18°C'deki bağıl gerçek termodinamik ayrışma sabitleri (asetik asitleri).

ASİT	BAZ	K	ASİT	BAZ	K
H ₃ O ⁺	H ₂ O	55,5	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	6×10 ⁻¹⁰
H ₂ O	OH ⁻	1,33×10 ⁻¹⁶	NH ₄ ⁺	NH ₃	4,14×10 ⁻¹⁰
H ₂ S	HS ⁻	8×10 ⁻⁸	Al(H ₂ O) ₆ ⁺³	Al(H ₂ O) ₅ OH ⁺²	1,3×10 ⁻⁵
HS ⁻	HS ⁻²	2×10 ⁻¹⁵	Fe(H ₂ O) ₆ ⁺³	Fe(H ₂ O) ₅ OH ⁺²	6,3×10 ⁻³
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1,7×10 ⁻²	HCOOH	HCOO ⁻	2,1×10 ⁻⁴
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ⁻²	5×10 ⁻⁸	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	1,8×10 ⁻⁵
H ₂ SO ₄	SO ₄ ⁻²	2×10 ⁻²	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	1,4×10 ⁻³
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7,6×10 ⁻³	CHCl ₂ COOH	CHCl ₂ COO ⁻	5,5×10 ⁻²
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻²	5,9×10 ⁻⁸	COOHCOOH	COOHCOO ⁻	5,7×10 ⁻²
HPO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³	3,5×10 ⁻¹³	COOHCOO ⁻	COOCCOO ⁻	6,8×10 ⁻⁵
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4,3×10 ⁻⁷	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	1,6×10 ⁻¹¹
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	4,7×10 ⁻¹¹	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	(CH ₃) ₂ NH	1,2×10 ⁻¹¹
HCN	CN ⁻	7×10 ⁻¹⁰			

olur. Seyreltik çözeltilerde suyun etkinliği molar derişime, yani 55,5 mol/dm³ değerine eşit alınabileceğine göre, (5.16) bağıntısından, (5.2) bağıntısına özdeş olan,

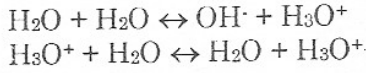
$$K_{CH_3COOH} = \frac{a_{CH_3COO^-} a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}} = K_{a(CH_3COOH)} \quad (5.17)$$

eşitliği elde edilir. Yani, asetik asidin bağıl gerçek termodinamik ayrışma sabiti, termodinamik ayrışma sabitine eşit olmaktadır. Kuşkusuz, aynı durum, diğer bütün asitlerin sulu ortamdaki ayrışmalarında da söz konusudur. Dizelge 5.2'de proton verebilen çeşitli bileşiklerin ayrışma sabitleri sıralanmıştır. Bu sabitlerin, sayısal olarak, termodinamik ayrışma sabitlerine özdeş olduğunu bir kere daha belirtelim.

Gerçek termodinamik ayrışma sabitleri bilinince, herhangi bir iyonik dengeyle ilgili diğer sabitleri kolayca türetebileceğimiz açıktır. Örneğin suyun ayrışma tepkimesi üzerinde duralım. Bu tepkimede su molekülü bir proton vermekte, bu proton diğer bir su molekülü tarafından alınmaktadır. Böylece su aynı anda hem asit hem baz rolü oynamaktadır: $H_2O + H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$.

Denge kurulunca, tepkimenin denge sabiti gerçek termodinamik ayrışma sabitlerinin (veya termodinamik ayrışma

sabitlerinin) oranına (iki oran özdeştir) eşit olacaktır. Şimdi, suyun ve hidronyum iyonunun ayrışma tepkimelerini yazmalı ve termodinamik ayrışma sabitlerini ifade etmeliyiz. Her iki ayrışmada da bir su molekülü proton bağlamaktadır:



Bu tepkimelerin termodinamik ayrışma sabitleri şöyledir:

$$\begin{aligned} K_{a(\text{H}_2\text{O})} &= \frac{a_{\text{OH}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \\ K_{a(\text{H}_3\text{O}^+)} &= \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} = a_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Bu bağıntıların birincisini ikinciye bölersek, suyun ayrışma tepkimesinin sabiti olarak,

$$K = \frac{a_{\text{OH}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (5.19)$$

eşitliğini elde ederiz. Arı sudaki su etkinliği suyun molar derişimine (55,5'e) eşit olduğuna ve ayrıca hidronyum iyonunun denge sabitinin de 55,5 olduğu varsayıldığına göre, (5.18) bağıntılarında bunları yerine koyup iki bağıntıyı yine bölerek,

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{55,5} = \frac{a_{\text{OH}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{55,5 a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

yazılabilir ve bu eşitlikten,

DİZELGE 5.3 Değişik halojenürler içeren pillerde çeşitli sıcaklıklarda yapılan gerilim ölçmelerinden ve suyun iletkenlik ölçümlerinden türetilen K_{su} değerleri.

t°C	$K_{su} \times 10^{14}$					κ 'dan
	Gerilim ölçmelerinden					
	NaCl	KCl	LiCl	BaCl ₂	Ortalama	
0	0,113	0,115	0,113	0,112	0,113	0,13
10	0,292	0,293	0,292	0,290	0,292	0,36
20	0,681	0,681	0,681	0,681	0,681	0,86
25	1,007	1,008	1,007	1,009	1,008	1,27
30	1,470	1,471	1,467	1,466	1,469	1,89
40	2,914	2,916	-	2,920	2,917	3,8
50	5,482	5,476	-	5,465	5,474	5,6
100	-	-	-	-	-	74

$$K_{H_2O} = a_{OH^-} a_{H_3O^+} / a_{H_2O}$$

$$K_{H_2O} a_{H_2O} = a_{OH^-} a_{H_3O^+} \quad (5.20)$$

bağıntıları elde edilebilir.

Suyun gerçek termodinamik ayrışma sabiti için Dizelge 5.2'de $1,33 \times 10^{-16}$ değeri verilmiştir. Buna göre,

$$K_{H_2O} a_{H_2O} = 1,33 \times 10^{-16} \times 55,5 = 0,74 \times 10^{-14}$$

olmalıdır. Öyleyse, ikinci (5.20) bağıntısına göre, suyun iyon çarpımı, 18°C'de,

$$a_{OH^-} a_{H_3O^+} = 0,74 \times 10^{-14}$$

olacak demektir. Böylece, daha önce (5.4) bağıntısıyla tanımladığımız suyun iyon çarpımı K_{su} 'yu, gerçek termodinamik ayrışma sabitiyle su etkinliğinin çarpımı olarak da bulmuş oluyoruz. K_{su} değeri başka yöntemlerle de elde edilebilir. Dizelge 5.3'te, çeşitli sıcaklıklarda çeşitli yöntemlerle elde edilmiş K_{su} değerleri verilmiştir. 18°C için (5.20) bağıntısından hesapladığımız değer in öbür yöntemlerle bulunan değerlere uyduğu görülüyor.

(5.4) bağıntısı bütün sulu çözelti dengelerinde geçerlidir. Ayrıca, seyreltik sulu çözeltilerin çoğunda etkinlik yerine molar derişim de konabilir:

$$k_{su} = c_{H_3O^+} c_{OH^-} = K_{su} \quad (5.21)$$

Yani, seyreltik çözeltilerde, iyon etkinliklerinin çarpımı (K_{su}) ile iyon derişimlerinin çarpımı (k_{su}) birbirine eşittir.

İkinci bir örnek olarak suda çözülmüş bir bazın ayrışma sabiti üzerinde duralım. Suda çözünen amonyak,



bağıntısına göre tepkimeye girer. Bu tepkimenin denge sabiti,

$$K = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_3} a_{H_2O}} \quad (5.23)$$

olur. Seyreltik çözeltilerde su etkinliğinin sabit olduğu varsayılabilir ve denge sabitiyle birleştirilebilir:

$$K_{a(NH_3)} = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_3}} \quad (5.24)$$

Bu, amonyak bazının termodinamik ayrışma sabitidir. Kuşkusuz, çözelti çok seyreltikse, burada da etkinlik yerine derişim alınabilir.

Dizelge 5.2'den yararlanarak amonyağın ayrışma sabitini kolayca hesaplayabiliriz. (5.22) tepkimesindeki asitlerin ayrışma sabitleri,

$$K_{a(H_2O)} = \frac{a_{OH^-} a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \quad (5.25)$$

$$K_{a(NH_4^+)} = \frac{a_{NH_3} a_{H_3O^+}}{a_{NH_4^+}}$$

şeklinde yazılacaktır. Bunların birincisi ileri tepkime, ikincisi ise geri tepkime bağıntısıdır. Birinci bağıntıyı ikinciye bölerek ve düzenleyerek,

$$\frac{K_{a(H_2O)}}{K_{a(NH_4^+)}} a_{H_2O} = \frac{a_{OH^-} a_{NH_4^+}}{a_{NH_3}} = K_{a(NH_3)}$$

yazabiliriz ve sonra (5.4), (5.20), (5.24) bağıntılarından ve Dizelge 5.2'den yararlanarak,

$$K_{a(NH_3)} = \frac{K_{su}}{K_{a(NH_4^+)}} = \frac{0,74 \times 10^{-14}}{4,14 \times 10^{-10}} = 1,79 \times 10^{-5}$$

değerini elde ederiz.

Söz konusu çözeltilerde sudan başka çözücüler kullanılmışsa, bu çeşit hesapları yapabilmek için, o çözücüyle ilgili gerçek termodinamik ayrışma sabitlerini veren Dizelge 5.2'ye benzer çizelgelere gereksinme duyulacağı açıktır. Kuşkusuz, o çözücülerin kendilerinin gerçek termodinamik ayrışma sabitleri de suyunkinden farklı olacaktır.

SORULAR 5.4

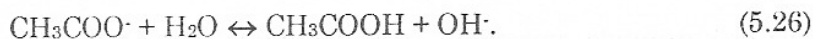
- 1 Protolitik denge neye denir? Bu dengenin termodinamik sabiti ile asidin suda ayrışma sabiti arasındaki ilişkiyi asetik asit örneğiyle açıklayınız.
- 2 Gerçek termodinamik ayrışma sabitlerinin mutlak sayısal değeri belirlenebilir mi? Gerçek termodinamik ayrışma sabiti olarak verilen değerler nasıl değerlerdir? Hangi temele dayandırılmışlardır? Seyreltik çözelti halinde, gerçek termodinamik ayrışma sabiti ile termodinamik ayrışma sabiti arasında nasıl bir bağıntı vardır?
- 3 Gerçek termodinamik ayrışma sabitinden yararlanarak, iyonik dengeyle ilgili diğer sabitler nasıl türetilir? Suyun ayrışma tepkimesi üzerinde anlatınız.
- 4 Gerçek termodinamik ayrışma sabitlerinden yararlanarak amonyanın suda ayrışmasının denge sabitini hesaplayınız.

5.5 HİDROLİZ

Suda çözülen asit ve bazların suyla nasıl etkileştiğini ve nasıl ayrışmaya uğradığını geçen kesimlerde gördük. Şimdi de tuzlarla su arasındaki etkileşimleri inceleyelim.

İlk örnek olarak NaCl ile su arasındaki etkileşme üzerinde duralım. Sodyum klorür, yüksek derecede protojenik bir asit olan HCl ile yine yüksek derecede protofilik bir baz olan NaOH'nın oluşturduğu bir tuzdur. Sodyum hidroksitteki hidroksil grubu asidin protonunu kuvvetle bağlar ve böylece asit ile bazın etkileşmesinden bir iyon bileşiği olan sodyum klorür oluşur. NaCl'nin sulu çözeltisinde hemen yalnızca Na^+ ve Cl^- iyonları vardır. Asit ve bazdan geride kalan OH^- ve H^+ iyonları birbirine sıkıca bağlanarak su molekülü oluşturduğu için, çözeltide ancak suyun iyon çarpımının belirlediği derişime uygun olarak çok az miktarda H^+ ve OH^- iyonu bulunabilir.

Zayıf bir asitle kuvvetli bir bazdan, veya kuvvetli bir asitle zayıf bir bazdan oluşan tuzların sulu çözeltisinde değişik bir durum vardır. Örnek olarak, zayıf bir asitle kuvvetli bir bazdan oluşmuş olan sodyum asetat CH_3COONa tuzunun sulu çözeltisini inceleyelim. İncelemede, etkinlik yerine derişimin alınabileceği seyreltik çözeltileri göz önünde tutacağız. Çözelti yeterince seyreltikse sodyum asetatın bütünüyle ayrıştığını söyleyebiliriz. Bu çözeltide tuzdan gelen serbest Na^+ ve CH_3COO^- iyonlarının eşit sayıda bulunması beklenir. Ama, proton tutma gücü oldukça yüksek olan asetat iyonu, hem asit hem de baz rolü oynayabilen su molekülleriyle asit-baz etkileşmesine girer ve dolayısıyla sayısı azalır. Onun yerine OH^- iyonları ortaya çıkar:



[Asetik asit zayıf (ayrışma eğilimi az) bir asittir. Demek ki, asetat iyonunun proton tutma gücü oldukça yüksektir; yani oldukça kuvvetli bazik bir iyondur.] Su molekülünün ayrılmasıyla sonuçlanan bu tür tepkimelere **hidroliz tepkimesi** denir. Asetat iyonunun hidrolizinin denge sabiti,

$$K = a_{CH_3COOH} a_{OH^-} / a_{CH_3COO^-} a_{H_2O} \quad (5.27)$$

biçiminde yazılır. Çözelti çok seyreltik olduğuna göre suyun etkinliğinin sabit kaldığı varsayılabilir ve bu sabit değer de denge sabitine katılarak hidroliz tepkimesinin K_h **hidroliz sabiti** elde edilir:

$$K_h = \frac{a_{CH_3COOH} a_{OH^-}}{a_{CH_3COO^-}} \quad (5.28)$$

Çok seyreltik çözeltilerde etkinlik yerine derişim yazılabilir ve hidroliz sabitinin *yaklaşık* değeri için şu bağıntı elde edilir:

$$K_{h(CH_3COO^-)} = \frac{c_{CH_3COOH} c_{OH^-}}{c_{CH_3COO^-}} \quad (5.29)$$

(5.26) tepkimesinde OH^- iyonları oluştuğuna göre, zayıf bir asitle kuvvetli bir bazdan türeyen sodyum asetat gibi tuzların sulu çözeltileri bazik özellik gösterecek demektir. Oluşan OH^- iyonu miktarı ne kadar çoksa (hidroliz derecesi ne kadar büyükse) çözelti o kadar bazik olur. **Hidroliz derecesi β , oluşan OH^- iyonu derişiminin başlangıçtaki tuz derişimine oranı** olarak tanımlanır (bu orana **hidrolizleşme kesri** de denmektedir):

$$\beta = \frac{c_{OH^-}}{c_{CH_3COONa}} \quad (5.30)$$

Tuzun bütünüyle ayrıştığını varsaydığımıza göre, sodyum asetat derişimi yerine sodyum iyonu derişimini de yazabileceğimiz açıktır. [Kuvvetli bazdan gelen iyonun (Na^+ iyonunun) derişimi sabittir; bu iyon hidroliz tepkimesine katılmaz.]

Yukarda elde ettiğimiz bağıntıların benzerleri, zayıf bir baz ile kuvvetli bir asitten türeyen tuzların sulu çözeltileri için de

çıkarılabilir. Bu bağıntılarda yalnızca asit ile bazın yerleri değişir. Bir örnek olarak amonyum klorürün seyreltik sulu çözeltisi üzerinde düşünelim. Çözeltideki tuz hemen bütünüyle amonyum ve klorür iyonlarına ayrılmış olacaktır. Asit özeliği taşıyan amonyum iyonları su molekülleriyle asit-baz tepkimesine girer:



Oluşan hidronyum iyonları nedeniyle çözelti asidik özellik gösterir. Asitliğin derecesi doğrudan hidroliz derecesine bağlıdır.

Sodyum asetat çözeltisi için uyguladığımız yöntemi (5.31) denklemiyle anlatılan hidroliz tepkimesine de uygulayarak,

$$K_{h(\text{NH}_4^+)} = \frac{c_{\text{NH}_3} c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{NH}_4^+}} \quad (5.32)$$

bağıntısını çıkarabiliriz. Bunun gibi,

$$\beta = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \quad (5.33)$$

yazılabilecektir.

Şimdi de, hidroliz sabiti K_h ile hidroliz derecesi arasındaki bağıntıyı ortaya çıkaralım. Yalnızca 1-1 elektrolitler üzerinde düşüneceğiz. Çözülen tuzun (örneğin CH_3COONa , NH_4Cl , vb) toplam derişimini c ile gösterelim. Buna göre, incelediğimiz iki tuz için,

$$c_{\text{OH}^-} = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c\beta$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{NH}_3} = c\beta$$

yazabiliriz. Çözeltideki asetat iyonu veya amonyum iyonu

derişiminin ise $c(1-\beta)$ kadar olacağı açıktır. Öyleyse, (5.29) veya (5.32) bağıntısına benzeterek ama genel bir sonuç olarak,

$$K_h = \frac{c\beta c\beta}{c(1-\beta)} = \frac{c\beta^2}{1-\beta} \quad (5.34)$$

bağıntısı yazılabilecektir. Demek ki, hidroliz sabiti ve derişim biliniyorsa hidroliz derecesi hesaplanabilecektir.

K_h 'yı hesaplamak için k_{su} ve k_c 'den yararlanmak mümkündür. Gerçekten, örneğin (5.29) bağıntısının payını ve paydasını $c_{H_3O^+}$ ile çarparsak [veya (5.32) bağıntısının payını ve paydasını c_{OH^-} ile çarparsak],

$$K_{h(CH_3COO^-)} = \frac{c_{CH_3COOH} c_{OH^-} c_{H_3O^+}}{c_{CH_3COO^-} c_{H_3O^+}} \quad (5.35)$$

$$K_{h(NH_4^+)} = \frac{c_{NH_3} c_{H_3O^+} c_{OH^-}}{c_{NH_4^+} c_{OH^-}}$$

bağıntılarını elde ederiz. Bunları (5.17) ve (5.21) bağıntılarıyla karşılaştırarak,

$$K_{h(CH_3COO^-)} = \frac{k_{su}}{k_{CH_3COOH}} \quad (5.36)$$

$$K_{h(NH_4^+)} = \frac{k_{su}}{k_{NH_4OH}}$$

eşitliklerini yazabiliriz.

Hidroliz sabitini asitlik sabitlerinden (gerçek termodinamik ayrışma sabitlerinden) yararlanarak da bulabiliriz. (5.26) tipinde bir bağıntıyla gösterilebilen bir hidroliz tepkimesindeki asit için

(örneğin CH_3COOH için) yazacağımız bağıntılardan birincisini ikinciye bölüp düzenleyerek hidroliz sabitini veren bir bağıntı elde edebiliriz:

$$\begin{aligned}
 K_{H_2O} &= \frac{a_{OH^-} a_{H^+}}{a_{H_2O}} \\
 K_{CH_3COOH} &= \frac{a_{CH_3COO^-} a_{H^+}}{a_{CH_3COOH}} \\
 \frac{K_{H_2O} a_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}} &= \frac{a_{OH^-} a_{CH_3COOH}}{a_{CH_3COO^-}} = K_{h(CH_3COO^-)}
 \end{aligned} \tag{5.37}$$

Zayıf bir bazın hidroliz sabitini hesaplamak için benzer işlemleri, örneğin (5.31) tepkime bağıntısına dayanarak yapmak gerekir. Bunlar yapılmış, amonyum klorürün hidrolizi için,

$$\begin{aligned}
 K_{NH_4^+} &= \frac{a_{NH_3} a_{H^+}}{a_{NH_4^+}} \\
 K_{H_3O^+} &= \frac{a_{H_2O} a_{H^+}}{a_{H_3O^+}} \\
 \frac{K_{NH_4^+} a_{H_2O}}{K_{H_3O^+}} &= \frac{a_{NH_3} a_{H_3O^+}}{a_{NH_4^+}} = K_{h(NH_4^+)}
 \end{aligned}$$

bağıntıları elde edilir. Ayrıca, (5.18) bağıntısına göre,

$$K_{H_3O^+} = a_{H_2O}$$

olduğu için, yukarıdaki bağıntıdan,

$$K_{h(NH_4^+)} = K_{NH_4^+}$$

DİZELGE 5.4 Zayıf asitle kuvvetli bazdan oluşan çeşitli (hidroliz sabiti farklı) elektrolitlerin, 25°C'de, çeşitli derişimlerdeki denel ve kuramsal hidroliz dereceleri. (5.38) bağıntısından hesaplanan kuramsal hidroliz dereceleri parantez içinde verilmiştir.

DERİŞİM (N)	K_a 10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-10}
	K_h 10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}
0,001	$3,3 \times 10^{-4}$ ($3,2 \times 10^{-4}$)	$3,2 \times 10^{-3}$ ($3,2 \times 10^{-3}$)	$3,2 \times 10^{-2}$ ($3,2 \times 10^{-2}$)	0,27 (0,32)
0,01	$1,0 \times 10^{-4}$ ($1,0 \times 10^{-4}$)	$1,0 \times 10^{-3}$ ($1,0 \times 10^{-3}$)	$1,0 \times 10^{-2}$ ($1,0 \times 10^{-2}$)	0,095 (0,1)
0,1	$3,2 \times 10^{-5}$ ($3,2 \times 10^{-5}$)	$3,2 \times 10^{-4}$ ($3,2 \times 10^{-4}$)	$3,2 \times 10^{-3}$ ($3,2 \times 10^{-3}$)	$3,2 \times 10^{-2}$ ($3,2 \times 10^{-2}$)
1	$1,0 \times 10^{-5}$ ($1,0 \times 10^{-5}$)	$1,0 \times 10^{-4}$ ($1,0 \times 10^{-4}$)	$1,0 \times 10^{-3}$ ($1,0 \times 10^{-3}$)	$1,0 \times 10^{-2}$ ($1,0 \times 10^{-2}$)

eşitliği de yazılabilecektir.

Verdiğimiz örnekler, elektrolitin yalnızca iki iyon ayrışmasıyla ilgili en basit hal için seçilmiştir. Elektrolit üç veya daha çok iyon ayrışıyorsa, elde edilecek bağıntılar da daha karmaşık olur.

Hidrolizleşme kesri (hidroliz derecesi) β , çoğunlukla 1'den çok küçük bir sayıdır. Buna dayanarak, hidroliz sabiti ile hidrolizleşme kesri arasındaki bağıntılar basitleştirilebilir. Örneğin, (5.34) bağıntısının yerine iyi bir yaklaşıklıkla, $K_h = c\beta$ bağıntısı kullanılabilir. Böyle yapılrırsa,

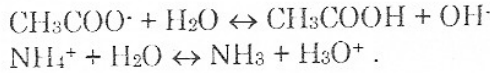
$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \quad (5.38)$$

eşitliği yazılabilecektir. Demek ki, hidrolizleşme kesrinin küçük olduğu hallerde, hidroliz derecesi, hidroliz sabitinin kare köküyle doğru, derişimin kare köküyle ters orantılıdır. Dizelge 5.4'te, hidroliz derecesi β 'nın K_h 'ya ve derişime nasıl bağı olduğunu gösteren denel ve kuramsal değerler verilmiştir. Denel değerlerle, (5.38) bağıntısından hesaplanan değerlerin çok iyi uyduğu görülüyor.

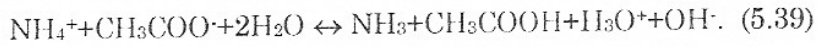
Acaba hidroliz derecesi sıcaklığa nasıl bağıdır? (5.36) bağıntılarında görülen k_{su} değeri (suyun iyon çarpımı) sıcaklığın 0°C'den 100°C'ye çıkmasıyla 500 defa kadar büyür. Aynı bağıntılarda bulunan ayrışma sabitleri ise sıcaklığa pek bağı

değildir (Dizelge 5.1'e bakınız). Öyleyse, hidroliz sabitleri (dolayısıyla hidroliz dereceleri) sıcaklık arttıkça, suyun iyon çarpımındaki artışa bağlı olarak büyüyecektir.

Şimdi de, zayıf asitle zayıf bazdan oluşmuş tuzların hidrolizi üzerinde duralım. Böyle bir tuz olan amonyum asetat suda çözülürse hemen bütünüyle amonyum ve asetat iyonlarına ayrışır. Bu iyonların ikisi de hidroliz tepkimesine girer:



Bu iki tepkime denkleminin toplamı, toplam hidrolizin tepkime bağıntısını verecektir:



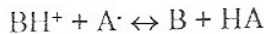
Bu hidroliz dengesinin yanı sıra, H_3O^+ ve OH^- iyonlarıyla ayrılmamış su molekülleri arasındaki dengeyi de göz önünde tutmak gerekir:



(5.40) bağıntısı (5.39) bağıntısından çıkarılırsa,



bağıntısı elde edilir. Dengedeki bazı B ile, asidi HA ile gösterirsek, genel olarak,



bağıntısını da yazabiliriz. Buna göre, hidroliz sabiti,

$$K_h = \frac{a_{\text{B}} a_{\text{HA}}}{a_{\text{BH}^+} a_{\text{A}^-}} \quad (5.41)$$

bağıntısıyla ifade edilebilecektir. Bu bağıntının payı ve paydası

hidronyum ve hidroksil iyonu etkinliğiyle çarpılırsa,

$$K_h = a_B a_{HA} a_{H_3O^+} a_{OH^-} / a_{BH^+} a_{A^-} a_{H_3O^+} a_{OH^-} = K_{su} / K_{a(HA)} K_{a(B)} \quad (5.42)$$

eşitliği elde edilir. Çözelti seyreltikse etkinlik yerine derişim alınabileceğine göre,

$$K_h = \frac{c_B c_{HA}}{c_{BH^+} c_{A^-}} = \frac{k_{su}}{k_{HA} k_B} \quad (5.43)$$

bağıntısı da yazılabilir.

Tuzun başlangıçtaki derişimi c kadarsa, hidroliz derecesi β kadar olduğuna ve tuzun bütünüyle ayrıştığı varsayıldığına göre, $c_{HA} = c_B = c\beta$ ve $c_{A^-} = c_{BH^+} = c(1-\beta)$ alınabilir. Böylece, (5.43) bağıntısı,

$$K_h = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2} \quad (5.44)$$

halini alır. Buradan da,

$$\beta = \frac{\sqrt{K_h}}{(1+\sqrt{K_h})}$$

bağıntısı elde edilir. K_h 'nin değeri 1'den çok küçükse paydadaki kare köklü terim yok sayılabilir ve $\beta = K_h^{1/2}$ alınabilir. Buradaki K_h yerine (5.43) bağıntısındaki yaklaşık değeri konursa,

$$\beta = \sqrt{\frac{k_{su}}{k_{HA} k_B}} \quad (5.45)$$

eşitliği elde edilir. Bu yaklaşık bağıntıya göre, zayıf asitle zayıf

bazdan oluşmuş bir tuzun hidroliz derecesinin tuzun çözeltideki derişimine bağı olmayacağı anlaşılıyor.

ÖRNEKLER

- 1 0,020 M sodyum asetat çözeltisindeki hidrojen iyonu derişimi, 25°C'de $3,0 \times 10^{-9}$ mol/dm³ olarak belirlenmiştir. Sodyum asetatın hidroliz sabitini hesaplayınız.



$$K_h = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{c_{\text{OH}^-}^2}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

$$c_{\text{OH}^-} = K_{su}/c_H = 1,01 \times 10^{-14} / 3,0 \times 10^{-9} = 3,37 \times 10^{-6}$$

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,020 - 3,37 \times 10^{-6} \approx 0,020$$

$$K_h = (3,37 \times 10^{-6})^2 / 0,020 = 5,7 \times 10^{-10}$$

Bu değer, Dizelge 5.1'den yararlanarak, (5.36) bağıntısından da,

$$K_h = 1,01 \times 10^{-14} / 1,75 \times 10^{-5} = 5,8 \times 10^{-10}$$

olarak hesaplanabilir.

- 2 0,020 M sodyum asetat çözeltisinin 25°C'deki hidroliz derecesini hesaplayınız.

(5.38) bağıntısından,

$$\beta = (5,7 \times 10^{-10} / 0,020)^{1/2} = 1,7 \times 10^{-4}$$

bulunur. Daha incelikli bir sonuç isteniyorsa (5.34) bağıntısından yararlanılmalıdır.

- 3 0,10 M potasyum siyanür çözeltisinin 25°C'deki hidroliz derecesi 0,0125 kadardır. Potasyum siyanürün hidroliz sabitini hesaplayınız.

(5.38) bağıntısından,

$$K_h = c\beta^2 = 0,10 \times 0,0125^2 = 1,6 \times 10^{-5}$$

bulunur.

SORULAR-SORUNLAR 5.5

- 1 Hidroliz tepkimesi ne demektir? Sodyum asetat örneği üzerinde kısaca anlatınız.
- 2 Hangi tuzların çözeltisi bazik, hangilerinin çözeltisi asidik özellik gösterir? Neden?
- 3 Hidroliz derecesi ne demektir? Örnekleyiniz.
- 4 Hidroliz tepkimesinin denge sabitiyle hidroliz derecesi arasındaki bağıntıyı türetiniz.
- 5 Hidroliz sabitini nasıl belirleyebilirsiniz?
- 6 Hidroliz derecesi sıcaklığa nasıl bağlıdır?
- 7 Zayıf asit ile zayıf bazdan oluşmuş bir tuzun sulu çözeltisindeki hidroliz dengesini inceleyiniz. Böyle bir tuzun hidroliz derecesi tuzun derişimine bağlı olur mu? Neden?
- 8 (a) 0,125 M potasyum siyanür çözeltisinin hidroliz derecesini bulunuz. ($K_{\text{HCN}} = 7,2 \times 10^{-10}$)
(b) Bu çözeltinin pH'sı ne kadardır?
- 9 0,100 M sodyum asetat çözeltisinin 25°C'deki,
(a) hidroliz derecesini,
(b) pH'sını hesaplayınız.

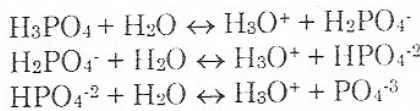
SORUNLARIN YANITLARI

8 (a) 0,0106; (b) 11,1.

9 (a) $7,6 \times 10^{-5}$; (b) 5,1.**5.6 ÇOK PROTONLU ASİTLERİN AYRIŞMA SABİTLERİ**

Çok protonlu bir asit adım adım ayrışır. Protonların her birinin ayrışmasıyla ilgili tepkimeler için ayrı ayrışma sabitleri vardır. İkinci proton birinciden, üçüncü proton ikinciden, vb, çok daha zor ayrılır (neden?) ve dolayısıyla ayrışma sabiti her adımda biraz daha küçülür.

Örneğin, fosforik asit üç adımda ayrışır. Her bir adım için 18°C'deki ayrışma sabitleri şöyledir:



$$\begin{aligned} K_{a^1} &= 7,6 \times 10^{-3} \\ K_{a^2} &= 5,9 \times 10^{-8} \\ K_{a^3} &= 3,5 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

Böyle tepkimelerde, bir sonraki adımın ayrışma sabiti öncekinden çok küçükse (örneğin $K_{a^1}/K_{a^2} > 10^3$ ise), asidin tek protonlu olduğu varsayılabilir ve işlemler ona göre yürütülebilir. Fakat sonraki adımın ayrışma sabiti öncekinden çok küçük değilse (örneğin $K_{a^1}/K_{a^2} < 10^3$ ise), sonraki adımı yok saymak mümkün olmaz. Böyle durumlarda, ayrışma sabitlerini hesaplamak için taşıma sayılarından yararlanılır.

Taşıma sayıları, farklı yük taşıyan iyonların miktarını bulmakta işe yarar. Bu yöntemle yapılan hesaplar, sülfat asidinin birinci ayrışmasının yüksek derişimlerde bile tam olarak gerçekleşebildiğini göstermiştir. Bu asidin ikinci ayrışmasının denge sabiti ise 0,01 kadardır. Yani, eğer asidin derişimi 0,1 M ise, bu sabite göre, $\alpha = 0,62$ olacak ve ikinci ayrışma da %62 oranında gerçekleşecektir. Demek ki, sülfat asidi ikinci ayrışmasında da kuvvetli bir asittir.

SORULAR 5.6

- 1 Çok protonlu asitlerin ayrışması nasıl olur? Örnekleyiniz.
- 2 Çok protonlu asitler için yapılan hesaplarda her adımın ayrışma sabitini ayrı ayrı hesaba katmak gerekir mi? Açıklayınız.

5.7 pH

Çözeltilerdeki hidrojen iyonu derişimini açık, basit, kolay algılanabilir bir biçimde anlatmak için S. Sorensen, 1909'da, *hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması* olarak tanımlanan **pH** kavramını önermiştir:

$$\text{pH} = -\log \text{CH}^+ \quad (5.46)$$

Bu kavram doğa bilimlerinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çünkü, hem bilimsel konularda, hem de çok çeşitli teknik sorunlarda büyük bir önem taşımaktadır. Biyolojik olayların en önemli karakteristiği ortamın pH'sıdır. Hekimlikte durumun normal olup olmadığı pH değerlerine bakılarak anlaşılır. Tarımda, toprak asitliğini, bitkilerin kuraklığa veya donmaya karşı direncini anlatmak için pH'dan yararlanılır. Yer kabuğunun yüzeyinde veya üst katmanlarında meydana gelen hidrojeolojik olaylarda pH son derece büyük bir önem taşımaktadır. Besin, ilaç, kâğıt, dokuma, petrol, vb, endüstrilerinde standartlaştırma ve denetim pH yardımıyla yapılır. Üretimin otomatikleştirilmesi için gereken düzenekler, çoğunlukla, çözeltilerin pH'sının ölçülmesine dayandırılmıştır.

Herhangi bir çözeltideki hidrojen iyonu derişimini belirlemek için genellikle standart asit çözeltilerinden yararlanılır. Sorensen, asit çözeltisindeki hidrojen iyonu derişimini, kullanılan standart asitlerin analitik derişimini elektrik iletkenliğinden belirlenen ayırma derecesiyle çarparak buluyordu. Bugün de, hidrojen iyonu derişimi bu yolla hesaplanmış standart çözeltilere dayanan bir pH ölçeği pratik amaçlarla kullanılmaktadır. Ama incelikli araştırmalarda analitik derişimlere dayanan pH değerlerini kullanmak uygun olmaz. Çünkü, çözeltilerin termodinamik özellikleri yalnızca analitik derişime değil, iyonların çözeltideki etkinliğine de bağlıdır. Bu nedenle, pH şimdi hidrojen iyonu etkinliğinin eksi logaritması olarak tanımlanmakta ve bu kavramı derişime dayanan pH'dan ayırt etmek için pH_a simgesi kullanılmaktadır:

$$pH_a = -\log a_{H^+} . \quad (5.47)$$

Seyreltik çözeltilerde derişim ile etkinliğin aynı sayısal değere sahip olduğu söylenebilir. Derişik çözeltilerde ise, derişime göre hesaplanan pH ile etkinliğe göre hesaplanan pH_a değeri arasında oldukça büyük farklar olabilir.

Hidrojen iyonlarının sulu çözeltilerde çıplak olarak bulunmadıklarını, su molekülleriyle birleşerek hidronyum iyonları oluşturduklarını daha önce belirtmiştik. Arı suda, oluşan hidronyum iyonu kadar da hidroksil iyonu bulunduğuna ve 25°C'de

$k_{su} = 1 \times 10^{-14}$ kadar olduğuna göre, arı suyun 25°C'deki pH'sının 7 olması gerekir.

Hidrojen iyonu derişimini nasıl pH ile anlatıyorsak, hidroksil iyonu derişimini de pOH kavramıyla anlatabiliriz. Kuşkusuz, arı suyun pOH değeri de 7 olur. Ama, sıcaklık sabitken pH ile pOH'nın toplamı da sabit olacağına göre, pH ve pOH değerlerini ayrı ayrı vermenin gereği yoktur. Sulu çözeltilerin asitlikleri de bazlıkları da yalnızca pH değerini vermekle ifade edilmiş olur. Asitli çözeltilerdeki hidrojen iyonu derişimi 10^{-7} 'den büyük olduğuna göre, böyle çözeltilerin pH'sı 7'den küçük olacaktır. Tersine, bazik çözeltilerde $pH > 7$ olur. Kuşkusuz pH değeri sıfır da eksi de olabilir. Örneğin, hidrojen iyonu derişimi 1 M ise, pH sıfır olur. Hidrojen iyonu derişim 10 M ise $pH = -1$ olur. Ama uygulamada böyle değerlere çok az rastlanır. Hele pH'nın -2 olması için gereken hidrojen iyonu derişimine hiç rastlanmaz.

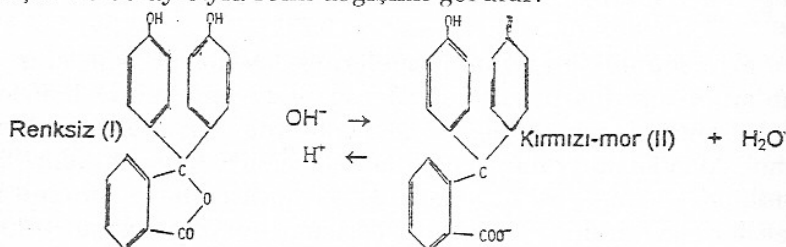
pH çoğunlukla gerilim ölçmelerine dayanarak belirlenir. (Bu yöntemi Kesim 8.4'te göreceğiz.) Ama bu yöntemlerle belirlenen şey hidrojen iyonu derişimi değil, hidrojen iyonu etkinliğidir. Demek ki, pH_a kavramı, uygulamada da, pH kavramından daha önemlidir. Yine de, alışılmış laboratuvar yöntemleriyle çözeltilerdeki hidrojen iyonu derişimi belirlenirken etkinlik katsayısı çoğunlukla hesaba katılmaz ve böylece pH_a değil pH değeri bulunmuş olur. Gerçi böylece hesaplar basitleşir, fakat sonucun güvenilirliği de azalır.

SORULAR 5.7

- 1 pH ne demektir? Önemli bir kavram sayılmasının nedenini örneklerle açıklayınız.
- 2 pOH ne demektir? Böyle bir kavramın ayrıca kullanılması gerekli midir? Niçin?
- 3 pH'nın sayısal değeri hangi sınırlar arasında değişir? Eksi pH değerleri olabilir mi?
- 4 Çözeltilerin pH'sının belirlenmesinde nasıl yöntemler kullanılır?

5.8 İNDİKATÖRLER

Çözeltideki hidrojen iyonu etkinliğine bağlı olarak renk değiştiren maddelere **indikatör maddeler** (kısaca indikatör) denir. Asit-baz titrasyonlarında birçok indikatör madde kullanılmaktadır. Ama, rengi nötralleşme noktası dolayında ($\text{pH} = 7$ dolayında) değişen ve bu değişmeyi dar bir pH aralığında gösteren indikatörler çok azdır. İndikatörlerin çoğunda renk değişimi 1,5-2 birimlik bir pH aralığında olur. Dolayısıyla, çözelti henüz asidik iken (veya bazik iken) renk değişimi görülmeye başlar (Dizelge 5.5'e bakınız). İndikatörlerin farklı pH'larda renk değiştirmesinden pH belirlemekte yararlanır. İndikatörlerin renk değiştirmesinin nedeni, farklı renkte iki ayrı tautomerik yapıya sahip olabilmeleridir. Asidin (veya bazın) etkisiyle bu yapılar birbirine dönüşür ve dolayısıyla renk değişimi görülür.



DİZELGE 5.5 Çeşitli indikatörlerin özellikleri.

İNDİKATÖR	$\text{pK}_{\text{indikatör}}$	pH aralığı	Asit rengi	Baz rengi
Timol mavisi	1,51	1,2 - 2,8	Kırmızı	Sarı
Metil turuncusu	3,7	3,1 - 4,4	Kırmızı	Sarı
Bromfenol mavisi	3,98	3,0 - 4,6	Sarı	Mavi
Bromkrezol yeşili	4,67	3,8 - 5,4	Sarı	Mavi
Bromkrezol kırmızısı	5,1	4,2 - 6,3	Kırmızı	Sarı
Klorofenol kırmızısı	5,98	4,8 - 6,4	Sarı	Kırmızı
Bromfenol	6,16	5,2 - 6,8	Sarı	Kırmızı
Bromkrezol moru	6,3	5,2 - 6,8	Sarı	Mor
Bromtimol mavisi	7,0	6,0 - 7,6	Sarı	Mavi
n-Nitrofenol	7,1	5,6 - 7,6	Renksiz	Sarı
Fenol kırmızısı	7,9	6,8 - 8,4	Sarı	Kırmızı
Krezol kırmızısı	8,3	7,2 - 8,8	Sarı	Kırmızı
Metakrezol moru	8,32	7,4 - 9,9	Sarı	Mor
Timol mavisi	8,9	8,0 - 9,6	Sarı	Mavi
Krezolftalein	9,4	8,2 - 9,8	Renksiz	Kırmızı
Fenolftalein	9,4	8,3 - 10,0	Renksiz	Kırmızı mor
Timolftalein	9,4	9,2 - 11,6	Renksiz	Mavi
Alizarin sarısı	-	10,0 - 12,0	Sarı	Leylak rengi
Nitroamin	-	11,0 - 13,0	Renksiz	Esmer turuncu

İki ayrı tautomerik şeklin etkinliği ile hidrojen iyonu etkinliği arasındaki bağıntı nasıldır? Bu bağıntıyı çıkarmak için, indikatörün asidik şeklini HB, bazik şeklini ise B ile göstereyim. HB nötral bir molekül ise, onun eşleniği olan B eksi yüklü bir iyon olmalıdır. Tersine, B nötral bir molekül ise, asit şekli artı yüklü olur. Bundan başka, indikatörün hem asit şekli hem de baz şekli, renksiz (I) veya renkli (II) tautomerlere karşı gelen halde bulunabilir: $HB(I) \leftrightarrow HB(II)$ ve $B(I) \leftrightarrow B(II)$. İncelememizi indikatörün asit şeklinin yüksüz olduğunu varsayarak yürütelim. Asit şekli ile su arasında, $HB(I) + H_2O \leftrightarrow B^-(I) + H_3O^+$ gibi bir ayrışma tepkimesi olur. Bu tepkimenin denge sabiti (ayrışma sabiti),

$$K_{a(I)} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{B^-(I)}}{a_{HB(I)}} \quad (5.48)$$

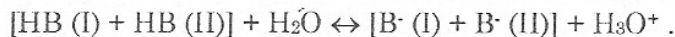
olacaktır. Oluşan renksiz $B^-(I)$ iyonu ile renkli $B^-(II)$ şekli arasında da bir tautomerik denge vardır: $B^-(I) \leftrightarrow B^-(II)$. Bu dengenin denge sabiti,

$$K_B = \frac{a_{B^-(II)}}{a_{B^-(I)}} \quad (5.49)$$

olur. $B^-(II)$ iyonlarının miktarı yalnızca bu dengeye değil, çözeltideki hidrojen iyonlarının miktarına da bağlıdır. Çünkü, indikatörün ikinci şekli ile su arasında da, $HB(II) + H_2O \leftrightarrow B^-(II) + H_3O^+$ tepkimesi olur. Böylece oluşan ve miktarı ortamdaki hidronyum iyonlarının miktarına bağlı olarak değişen $B^-(II)$ iyonları, tautomerik dengede bulunabilen $B^-(II)$ iyonu miktarını etkiler. Sonuçta, hidronyum iyonu derişimi tautomerik dengeyi etkilemiş olur. Bu yeni tepkimenin denge sabiti, yani HB (II) asidinin ayrışma sabiti,

$$K_{a(II)} = \frac{a_{B^-(II)} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{HB(II)}} \quad (5.50)$$

olacaktır. Bütün bu dengelerin yanı sıra, ayrıışmış ve ayrıışmamış indikatör molekülleri arasında da bir denge yazılabilir:



Bu tepkimenin denge sabiti (indikatörün ayrıışma sabiti),

$$K_{a(\text{indikatör})} = \frac{(a_{\text{B}^-(\text{I})} + a_{\text{B}^-(\text{II})})a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{(a_{\text{HB}(\text{I})} + a_{\text{HB}(\text{II})})} \quad (5.51)$$

bağıntısıyla gösterilebilecektir. Bu son denge sabitini $K_{a(\text{I})}$, $K_{a(\text{II})}$ ve K_B sabitleri cinsinden ifade edebiliriz. Bunun için, (5.48) ve (5.50) bağıntılarından çekilen $a_{\text{HB}(\text{I})}$ ve $a_{\text{HB}(\text{II})}$ değerleri (5.51) bağıntısında yerine konur, pay ve payda $a_{\text{B}(\text{I})}$ ile bölünür. Böylece,

$$K_{a(\text{indikatör})} = K_{a(\text{I})}K_{a(\text{II})}(1 + K_B) / K_{a(\text{II})} + K_{a(\text{I})}K_B \quad (5.52)$$

bağıntısı elde edilir. Ayrıca, (5.51) eşitliğinden,

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_{a(\text{indikatör})}(a_{\text{HB}(\text{I})} + a_{\text{HB}(\text{II})}) / (a_{\text{B}^-(\text{I})} + a_{\text{B}^-(\text{II})})$$

olacağı da görülmektedir. Çözelti seyreltik (iyon gücü düşük) ise, etkinlik yerine derişim konabilir:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = k_{\text{indikatör}} \frac{c_{\text{HB}(\text{I})} + c_{\text{HB}(\text{II})}}{c_{\text{B}^-(\text{I})} + c_{\text{B}^-(\text{II})}}. \quad (5.53)$$

Bu bağıntıdaki $k_{\text{indikatör}}$ 'e **indikatör sabiti** denmektedir.

Bir maddenin iyi bir indikatör olabilmesi için, I şekli az ayrıışırken II şeklinin çok ayrıışması (veya tersi olması) gerekir. Örnek olarak $c_{\text{B}^-(\text{II})} \gg c_{\text{B}^-(\text{I})}$ olduğunu varsayalım. Bu durumda, derişimlere göre yazılmış (5.50) bağıntısıyla ifade edilen yaklaşık tautomeri sabiti k_B oldukça büyük olacaktır. Bunun yanı sıra, koyduğumuz koşula göre, $c_{\text{HB}(\text{I})} \gg c_{\text{HB}(\text{II})}$ olmalıdır. Ne zaman böyle

olacağını bulmak için (5.51) eşitliğini (5.49) eşitliğine bölelim. Ayrıca, etkinlik yerine derişimleri, ayrışma sabiti yerine de ayrışma fonksiyonlarını koyalım:

$$\frac{k_{II}}{k_I} = \frac{C_{H_3O^+} C_{B^-(II)} C_{HB(I)}}{C_{HB(II)} C_{H_3O^+} C_{B^-(I)}} = k_B \frac{C_{B^-(I)}}{C_{B^-(II)}}$$

Eğer k_{II}/k_I oranı yeterince büyükse (yukarda, bu oranı temsil eden k_B 'nin oldukça büyük olması gerektiğini söylemiştik), $C_{HB(I)}/C_{HB(II)}$ oranı da büyük olacaktır. k_{II}/k_I oranının büyük olması için ise, HB (II) tautomerinin HB (I)'den daha kuvvetli bir asit olması gerekir.

Benzer düşüncelerle, eğer HB (I) daha kuvvetli bir asit ise, $B^-(I)$ bazının çok ayrışacağı sonucuna varırız. Yani, renkli tautomer daha kuvvetli bir asit ise, hemen tamamen ayrışmış halde bulunacak, ortama asit eklendikçe ayrışma gerileyecektir. Ama, ayrışmamış asit dengesi daha çok, renksiz tautomer olan HB (I) yönüne kayacaktır. Çünkü bu asit daha zayıftır. Öyleyse, iyi bir indikatörde, ayrışmış molekül miktarının ayrışmamış molekül miktarına oranı, aşağı yukarı, rengi farklı iki tautomerin derişimlerinin oranına eşit olmalıdır. Buna göre, (5.53) bağıntısı,

$$\alpha_{H_3O^+} \cong C_{H_3O^+} = k_{indikatör} \frac{C_{HB}}{C_{B^-}} = k_{indikatör} \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (5.54)$$

şeklinde yazılabilecektir.

(5.54) eşitliği, indikatörün ayrışmış ve ayrışmamış şekillerinin derişimleri (dolayısıyla çözeltinin rengi) ile çözeltideki hidrojen iyonlarının derişimi (veya etkinliği) ve dolayısıyla pH arasındaki bağıntıyı göstermektedir.

Kuşkusuz bütün indikatörler ayrışmamış haldeyken asit şeklinde değillerdir. Normal hali baz olan indikatörler de vardır. Böyle bir indikatör çözeltiye katılınca suyla tepkimeye girer ve

indikatörün eşlenik asit şekli ortaya çıkar. Bu fark dışında, yukardan beri yaptığımız bütün işlemler bu indikatörlere de uygulanabilir.

İndikatörün ayrılmamış şeklinin renginin değişmeye başladığının fark edilebilmesi için, moleküllerin %9 kadarının ayrılmaya uğraması, yani ayrışma derecesinin en az 0,09 olması gereklidir. Bu koşul (5.55) bağıntısında yerine konursa, renk değişikliğinin fark edilmeye başladığı hidrojen iyonu derişimi için,

$$c_{H_3O^+} = k_{\text{indikatör}} \frac{0,91}{0,09} \Rightarrow \log c_{H_3O^+} = \log k_{\text{indikatör}} + \log \frac{0,91}{0,09} \quad (5.55)$$

$$pH = pk_{\text{indikatör}} - 1$$

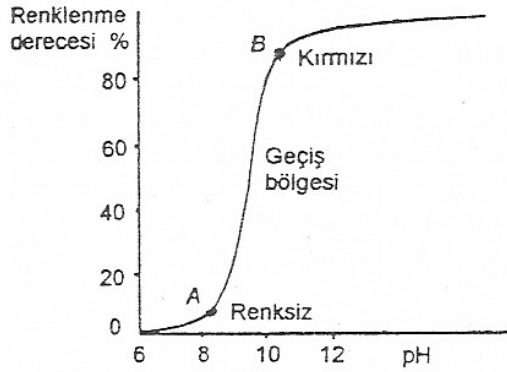
eşitliği elde edilir. Bunun gibi, ayrışma derecesi 0,91 kadar olunca, indikatörün rengindeki yeni değişimleri gözümüz artık fark edemez olmaktadır. Dolayısıyla, aynı işlemleri yineleyerek, renk değişikliğinin artık fark edilemeyeceği pH için,

$$pH = pk_{\text{indikatör}} + 1 \quad (5.56)$$

eşitliğini elde ederiz. İndikatörün yarı yarıya ayrılmış olduğu hal için ise,

$$pH = pk_{\text{indikatör}} \quad (5.57)$$

olacaktır. Bu üç eşitlikte kolayca anlaşılabileceği gibi, bir indikatörün rengindeki değişme, $(pk_{\text{indikatör}} - 1)$ ile $(pk_{\text{indikatör}} + 1)$ arasındaki 2 birimlik bir pH aralığında olmakta, bu aralığın ortası da $pk_{\text{indikatör}}$ değerine karşı gelmektedir. Demek ki, örneğin, $pk_{\text{indikatör}} = 10$ olan bir indikatördeki renk değişimi $pH = 9$ ile $pH = 11$ arasında fark edilecektir. Şekil 5.2'deki eğri, asit çözeltisinin bazla titrasyonu sırasında, ortamda bulunan fenolftaleinin renk şiddetinin nasıl değiştiğini gösteriyor. Eğrinin üzerindeki A ve B noktaları, gözümüzün renk değişimini fark etmeye (A) ve artık fark etmemeye (B) başladığı anları temsil etmektedir. Eğri çizilirken, renk değişimlerine insan gözünden daha duyarlı olan spektrofotometreden yararlanılmıştır.



ŞEKİL 5.2 Fenolftaleinin renklenme sürecinin çözeltinin pH'sına bağlılığı.

SORULAR 5.8

1. İndikatör ne demektir?
2. İndikatörlerin pH'ya bağlı olarak renk değiştirmesinin sebebi nedir?
3. İndikatör sabiti ne demektir? İndikatörün asit ve baz şekillerinin derişimleri ile çözeltideki H^+ iyonu derişimi arasındaki bağıntıyı türetiniz.
4. Bir maddenin iyi bir indikatör sayılabilmesi için hangi koşullar gereklidir?
5. İndikatörün renk değiştirdiğinin fark edilebilmesi için, moleküllerin yüzde ne kadarı ayrıışmış olmalıdır? Bu aralık ne kadar bir pH aralığına karşılıktır?

5.9 TAMPON ÇÖZELTİLER

Belirli bir pH değeri sağlayan ve kuvvetli asit veya bazların katılmasına karşın bu pH değerini hemen hemen sabit tutabilen çözeltilere **tampon çözelti** deniyor. **Tampon etkisi** denilen bu yetenek çözeltinin bileşimine bağlı olarak azalır veya çoğalır. Tampon etkisinin büyüklüğü, **tampon değeri** veya **tampon indeksi** denilen bir kavramla anlatılır. Tampon çözeltiye katıldığı zaman çözeltinin pH'sını 1 birim kadar değiştiren kuvvetli asit veya baz miktarına o tampon çözeltinin **tampon değeri** denir.

Tampon çözeltiler, çoğunlukla, zayıf bir asit ile onun eşlenik bazından oluşur. Örneğin, asetik asit ile sodyum asetatı birlikte

içeren çözelti bir tampon çözeltidir. Bu çözeltide CH_3COOH molekülleri ile, onun eşlenik bazı olan CH_3COO^- iyonları bulunmaktadır. Çözeltiye dışarıdan kuvvetli bir asit katılırsa, yeni gelen protonlar asetat iyonlarıyla birleşip asetik asit moleküllerini oluşturur ve yok olurlar. Çözeltiye kuvvetli bir baz katılırsa, gelen OH^- iyonları asetik asit moleküllerinden kopardıkları protonlarla birleşip su molekülü oluşturur ve yok olurlar. Böylece, çözeltinin pH'sı hemen hemen sabit kalır.

Çözünmüş maddenin etkinliğiyle çözeltinin pH'sı arasındaki nicel bağıntı ayrışma fonksiyonu olarak adlandırdığımız,

$$k_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

bağıntısından türetilebilir:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = k_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \quad (5.58)$$

Zayıf bir asidin (örneğin asetik asidin) çözeltisine bu asidin kuvvetli bir bazla oluşturduğu bir tuz (örneğin sodyum asetat) katılırsa, tuzun hemen tamamı iyonlara (Na^+ ve CH_3COO^-) ayrışacağı için, ortamda bol miktarda asit anyonu bulunacak ve dolayısıyla zayıf asidin ayrışma dengesi ayrışmamış moleküller yönüne dönecektir. Buna göre, örneğimizdeki ayrışmamış asetik asit moleküllerinin miktarının, çözeltinin yapılmasında kullanılan asetik asidin tamamına eşit olduğunu varsayabiliriz. Öte yandan, sodyum asetatın hemen bütünü iyonlaştığına göre, asetat iyonları derişiminin çözülen tuzunkine eşit olduğunu da varsayabiliriz. Bu yaklaşımlarla, (5.58) bağıntısını,

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = k_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} \quad (5.59)$$

DİZELGE 5.6 Farklı asit/tuz oranına sahip asetik asit-sodyum asetat çözeltilerinin 25°C'deki pH'ları. (Çözeltiler 0,2 M asetik asit çözeltisiyle 0,2 M sodyum asetat çözeltisini farklı oranlarda karıştırarak elde edilmiştir.)

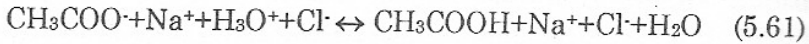
Karıştırılan CH ₃ COOH (cm ³)	935	900	850	785	695	590	475	365	265	185	125
Karıştırılan CH ₃ COONa (cm ³)	65	100	150	215	305	410	525	635	735	815	875
pH	3.6	3.8	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2	5.4	5.6

şeklinde yazabiliriz. Bu bağıntının eksi logaritması alınırsa,

$$pH = -pk_{CH_3COOH} - \left(\log \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}} \right) \quad (5.60)$$

denklemini elde edilir. Demek ki, asit/tuz oranını değiştirerek farklı pH'ya sahip tampon çözeltiler elde edilebilir. Dizelge 5.6'da, 0,2 M asetik asit çözeltisi ile 0,2 M sodyum asetat çözeltisini farklı oranlarda karıştırarak elde edilen çeşitli tampon çözeltilerin 25°C'deki pH'ları sıralanmıştır. Bu değerler başka sıcaklıklar için de kullanılabilir. Yani, belli bileşimdeki bir tampon çözeltinin pH'sı sıcaklığa pek bağlı değildir. Çünkü, pK 'nın değeri sıcaklıkla çok değişmez.

Şimdi, asetik asit-sodyum asetat tampon çözeltisine kuvvetli bir asit veya baz katıldığı zaman çözeltinin pH'sının nasıl değişeceğini inceleyelim. Kuvvetli bir asidin (örneğin HCl'nin) katılması,



tepkimesinin oluşmasıyla sonuçlanır. Böylece, (5.59) eşitliğinde payda bulunan terim büyür paydada bulunan terim küçülür ve pH biraz azalır. Nicel bir değer elde etmek için, 25°C'deki tampon çözeltinin 1 dm³'ünde 1 mol CH₃COOH ve 1 mol CH₃COONa bulunduğunu varsayalım. Bu çözeltinin pH'sı, asetik asidin 25°C'deki ayrışma sabiti $1,752 \times 10^{-5}$ olduğuna göre, (5.60) bağıntısından,

$$pH = -\log 1,752 \times 10^{-5} - \log 1 + \log 1 = 4,757$$

olarak bulunur. Şimdi bu çözeltiye 0,9 mol (oldukça fazla) hidroklorik asit katıldığını varsayalım. Bu durumda (5.61) tepkimesi olur; CH_3COOH derişimi 1,9'a yükselir, CH_3COO^- derişimi 0,1'e düşer. Dolayısıyla,

$$\text{pH} = -\log 1,752 \times 10^{-5} - \log 1,9 + \log 0,1 = 3,478$$

olur. Eğer çözelti tamponlu olmasaydı, yani 0,9 mol HCl 1 dm^3 arı suya katılmış olsaydı, çözeltinin pH 'sı 7'den 0,05'e düşerdi. Başka bir deyişle, pH 'yı 4,757'den 3,478'e düşürmek için yalnızca 0,00032 mol HCl katmak yeterli olurdu.

Kuvvetli bir baz katılması bir tampon çözeltinin pH 'sını ancak az miktarda değiştirir (artırır). (0,9 mol NaOH katılmasının pH 'yı ne kadar değiştireceğini hesaplayınız.) Katılan asit veya baz daha az miktarda ise pH hemen hiç değişmez. Örneğin, yukarda sözü edilen tampon çözeltiye 0,1 mol HCl katılması, pH 'yı 0,1 birim kadar bile değiştirmez. (Hesaplayarak görünüz.)

Bu tür hesaplardan tampon etkisi hakkında sonuç çıkarırken unutulmaması gereken nokta, pH değişiminin yalnızca çözeltiye katılan asidin (veya bazın) miktarına değil, bu miktarın başlangıçta ortamda bulunan tuz (veya asit) miktarına oranının ne olduğuna bağlı olduğudur. Bu oran değişirken (asit veya baz eklenirken bu oran sürekli olarak değişmektedir), katılan aynı bir asit miktarı, her seferinde aynı pH değişmesine neden olmaz. HCl katılması asetat iyonunun gitgide azalmasına ve dolayısıyla söz konusu oranın büyümesine neden olduğu için, pH gitgide daha büyük miktarlarda değişir. Yani, tampon etkisi giderek zayıflar. Aynı şekilde, baz ilâve edildikçe asetik asit moleküllerinin miktarı azaldığı için, tampon etkisi gene zayıflayacaktır.

Örneğin, 1 cm^3 'ünde 0,8 eş-g CH_3COOH ve 0,2 eş-g CH_3COONa içeren bir çözeltinin pH 'sı, (5.60) bağıntısından 4,154 olarak hesaplanır. Bu pH 'yı 3,154'e (1 pH birimi kadar) düşürmek için gereken asit miktarı, yine (5.60) bağıntısına göre,

$$3,154 = -\log 1,752 \times 10^{-5} - \log (0,8 + x) + \log (0,2 - x)$$

yazılarak, 0,176 eş-g/dm³ olarak bulunur. Hesapladığımız bu sayı, tampon çözeltinin *tampon değeridir*. Aynı tamponun bu noktadan sonraki *tampon etkisi* (buna artık tampon değeri dememek gerekir), yani pH'yı 3,154'ten 2,154'e düşürmek için gereken asit miktarı,

$$2,154 = -\log 1,752 \times 10^{-5} - \log (0,8 + 0,176 + x) + \log (0,2 - 0,176 - x)$$

bağıntısından 0,022 eş-g/dm³ olarak bulunacaktır. Bu miktar bir önceki adımdakinin sekizde biridir.

Tampon değerini, pH'yı (henüz yabancı maddeler katılmamış, yani kullanılmamış tampon çözeltinin pH'sını) 1 birim kadar değiştiren asit veya baz miktarı olarak tanımlamıştık. Ama, bu tanımdan, pH'yı bir birim kadar değiştiren asit miktarının baz miktarına eşit olacağı sonucu çıkarılmamalıdır. Nitekim, yukarda sözünü ettiğimiz tamponun pH'sını kuvvetli baz katarak 1 birim kadar artırmak isteseydik,

$$5,154 = -\log 1,752 \times 10^{-5} - \log (0,8 - x) + \log (0,2 + x)$$

bağıntısına göre 0,515 eş-g/dm³ baz eklemek gerekirdi. Hesapladığımız bu değer, tamponun, *baz eklenmesine karşı tampon değeridir* ve görüldüğü gibi, *asit eklenmesine karşı tampon değeri* olan 0,176 eş-g/dm³ değerinden çok farklıdır. Bu farkın nedeni, (5.59) bağıntısındaki asetik asit ve sodyum asetat derişimlerinin aynı olmamasıdır.

Bir tampon çözelti suyla seyreltilirse asidin ve tuzun derişimleri değişir ama bunların oranı sabit kalır. Gerçi, etkinlik katsayıları derişimle farklı oranda değişeceği için etkinliklerin oranı biraz değişir ama, bu değişme tamponun pH'sını pek fazla etkilemez ve çoğunlukla yok sayılabilir. Örneğin, N/15 derişimli Na₂HPO₄ ve NaH₂PO₄ çözeltilerinden eşit miktarda alarak hazırlanan tamponun pH'sı 6,81'dir. (Tampon çözeltiler yalnız zayıf asit veya baz ile onların tuzlarından değil, ayrışma dereceleri farklı iki ayrı tuzdan da oluşturulabilir.) Çözelti yüz defa seyreltilince pH ancak 7,10 olur. İki tuzdan oluşan tamponların, canlı organizmalarda, çeşitli organların sabit pH'da çalışmasını sağlamak bakımından çok önemli rolleri vardır.

DİZELGE 5.7 Tampon çözelti oluşturmakta kullanılan madde çiftleri.

TAMPONUN BİLEŞİMİ	pH
Hidroklorik asit + Kalsiyum klorür	1,0 - 2,2
Glisin + Hidroklorik asit	1,0 - 3,7
Potasyum hidrojenftalat + Hidroklorik asit	2,0 - 3,8
Sodyum fenilasetat + Fenilasetik asit	3,2 - 4,9
Amber asidi + Boraks	3,0 - 5,8
Asetik asit + Sodyum asetat	3,7 - 5,6
Potasyum hidrojenftalat + Sodyum hidroksit	4,0 - 6,2
Dibazik sodyum sitrat + Sodyum hidroksit	5,0 - 6,3
Monobazik potasyum fosfat + Sodyum hidroksit	5,8 - 8,0
Borik asit + Boraks	6,8 - 9,2
Dietilamonil ürik asit + Sodyum dimetilamonil ürat	7,0 - 9,2
Boraks + Hidroklorik asit	7,6 - 9,2
Borik asit + Sodyum hidroksit	7,8 - 10,0
Glisin + Hidroklorik asit	8,2 - 10,1
Boraks + Sodyum hidroksit	9,2 - 11,0
Dibazik sodyum fosfat + Sodyum hidroksit	11,0 - 12,0

Dizelge 5.7'de, farklı pH değerlerine sahip tampon çözeltiler hazırlamakta kullanılan madde çiftleri sıralanmıştır. Böyle çiftlerle hazırlanan tampon çözeltiler, özellikle, indikatörle pH belirlenirken standart çözelti olarak kullanılır.

SORULAR-SORUNLAR 5.9

- 1 Tampon çözelti ne demektir? Bir tampon çözeltinin tampon etkisi neye bağlıdır?
- 2 Tampon değeri (tampon indeksi) ne demektir?
- 3 Tampon çözeltiler nasıl hazırlanır?
- 4 Tampon çözelti, dışarıdan katılan asit veya baza karşı çözeltinin pH'sının sabit kalmasını nasıl sağlar?
- 5 Dışarıdan katılan asit veya bazın miktarıyla çözeltinin pH'sı arasındaki bağıntı nasıl türetilir?
- 6 Tamponların pH'sı sıcaklıkla değişir mi? Neden?
- 7 Tampon çözeltilere asit (veya baz) katılırken tampon değerinde değişiklik olur mu? Nasıl?
- 8 Tampon çözelti suyla seyreltilirse pH değişir mi? Nasıl?
- 9 Tampon çözeltiler niçin önemlidir? Örnekleyerek açıklayınız.
- 10 (a) 25°C'de 0,50 M asetik asit ile 0,50 M sodyum asetat içeren 100 cm³ çözeltiye 0,0010 mol NaOH katılırsa çözeltinin pH'sı kaç olur?
(b) Bu kadar NaOH, 100 cm³ arı suya katılsaydı pH kaç olurdu?

SORUNLARIN YANITLARI

10 (a) 4,77; (b) 12.

5.10 TİTRASYON EĞRİLERİ

Asit-baz titrasyonlarında, titrasyon sonunda erişilen pH değeri, asidin veya bazın cinsine, asitlik veya bazlık kuvvetine bağlıdır. Asit çözeltisinin bazla veya baz çözeltisinin asitle titrasyonu sırasında, çözeltinin pH'sının katılan baz (veya asit) miktarıyla nasıl değiştiğini gösteren eğriye *titrasyon eğrisi* denir. Titrasyon eğrisi üzerinde asit ve bazın eşdeğer miktarda olduğu nokta *eşdeğerlik noktasıdır*.

Titrasyon sırasında eşdeğerlik noktasına varılıp varılmadığı bir indikatör ile denetlenecekse, bunun eşdeğerlik noktasında renk değiştiren bir indikatör olması gerekeceği açıktır. Eşdeğerlik noktasının pH'sı asidin veya bazın cinsine göre değiştiği için her titrasyon için buna uygun bir indikatör kullanmak gerekir. Eşdeğerlik noktasındaki pH değerleri bakımından asit-baz titrasyonlarını çeşitli sınıflara ayırabiliriz. Şimdi değişik örnekler üzerinde duralım.

A. Kuvvetli Asit - Kuvvetli Baz Titrasyonları. Buna örnek olarak, 10 cm³ 0,1 N HCl çözeltisinin 0,1 N KOH çözeltisiyle titrasyonu üzerinde duralım. Titrasyon sırasında çözeltinin hacmi giderek artar ve dolayısıyla derişimler değişir. Ama bu değişimler sonucu pek etkilemez. Bu nedenle, hesapları kolaylaştırmak için, derişimlerin titrasyon sırasında değişmediğini varsayabiliriz.

0,1 N HCl çözeltisinin pH'sı 1'dir (kuvvetli asit). 9 cm³ KOH katıldıktan sonra HCl derişimi 0,01 N'ye düşer; pH = 2 olur. 0,9 cm³ daha baz katılırsa, HCl derişimi 0,001 N, pH = 3 olur. Hesapları böylece sürdürerek, 10 cm³ 0,1 N KOH katılıncaya kadar (yani eşdeğerlik noktasına varılıncaya kadar) çözeltinin pH'sının alacağı değerleri bulabiliriz. Eşdeğerlik noktasında çözeltide yalnızca H₂O ve tam ayrılmış bir tuz (KCl) bulunur. Çözeltinin pH'sı ise 7 olur. Bu noktadan sonra da baz katmaya devam

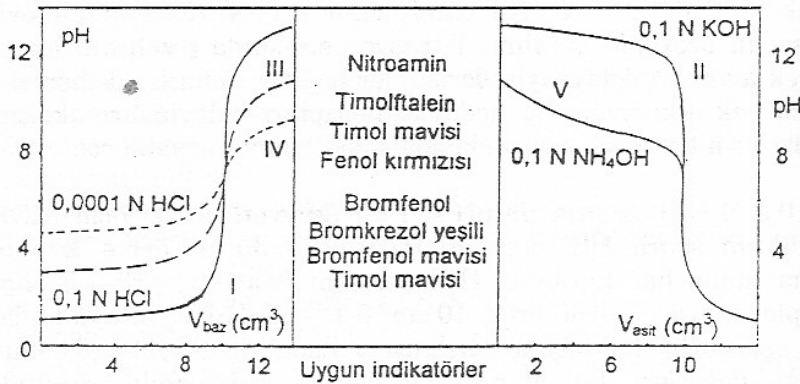
DİZELGE 5.8 10 cm^3 $0,1 \text{ N}$ kuvvetli asit çözeltisinin $0,1 \text{ N}$ kuvvetli baz çözeltisiyle titrasyonu sırasında çözeltinin pH'sının değişimi.

Katılan baz cm^3	0,00	9,00	9,90	9,99	10,00	10,01	10,10	11,00
C_{H^+}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-7}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}
pH	1	2	3	4	7	10	11	12

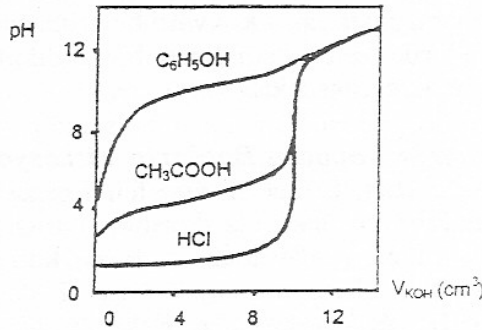
edilirse, pH önce çok hızlı olarak, sonra gitgide yavaşlayarak artar. Anlattığımız şekilde hesaplanan pH değerleri Dizelge 5.8'de verilmiştir.

Dizelgede verilen pH değerleri katılan baz miktarına karşı grafiğe geçirilirse Şekil 5.3'teki I eğrisi elde edilir. Eşdeğerlik noktası dolayında eğrinin çok dik olduğu, çok az miktarda baz katılmasının pH'yı büyük ölçüde değiştirdiği görülüyor. pH'nın böyle birdenbire 3'ten 11'e çıkması, eşdeğerlik noktasının herhangi bir indikatörle izlenebilmesine olanak sağlar. Eğer ters titrasyon yapılsaydı, yani $0,1 \text{ N}$ KOH çözeltisi $0,1 \text{ N}$ HCl ile titre edilseydi, I eğrisinin simetriği olan II eğrisi elde edilecekti.

Titre edilen asit (veya baz) çok daha seyreltik (örneğin $0,0001 \text{ N}$) olabilirdi. Bu durumda titrasyon eğrisinin biçimi aynı kalır fakat eğri biraz büzülür; pH, 3 ile 11 arasında değişir. Böyle bir titrasyonda Şekil 5.3'teki III eğrisi elde edilir. Görüldüğü gibi, eğrinin dik kısmı pH = 5 ile pH = 9 arasına düşmektedir. Öyleyse, bu titrasyon ancak bu aralıkta renk değiştiren indikatörlerle



ŞEKİL 5.3 Çeşitli asit-baz titrasyonlarında çözeltinin pH'sının nasıl değiştiğini gösteren eğriler.



ŞEKİL 5.4 0,1 N tuz asidi, 0,1 N asetik asit ve 0,1 N fenol çözeltilerinin 0,1 N KOH çözeltisiyle titrasyonunda pH'nın değişimini gösteren eğriler.

izlenebilecektir. Daha da seyreltik (0,0001 N) çözeltilerde eğrinin dik olduğu pH aralığı daha dardır: 6 - 8 (Şekil 5.3'teki IV eğrisi). Dolayısıyla kullanılabilir indikatör sayısı daha da sınırlı olur.

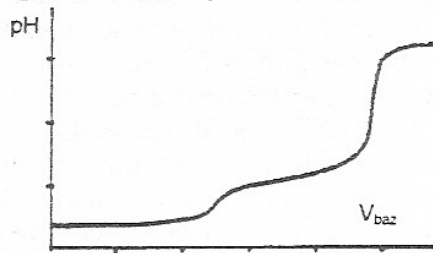
B. Zayıf Asit - Kuvvetli Baz Titrasyonları. Bir örnek olarak, 0,1 N 10 cm³ CH₃COOH çözeltisinin 0,1 N KOH çözeltisiyle titre edildiğini düşünelim. 0,1 N asetik asit çözeltisinin başlangıçtaki pH'sı 3'tür. Baz katıldıkça, çok çözünen bir tuz olan CH₃COOK ile H₂O oluşur. Ortaya çıkan serbest asetat iyonları asetik asidin ayrışma dengesini sola döndürür. Yani ortamdaki serbest hidronyum iyonu sayısı azalır. Bunun yanı sıra, asetat iyonlarının hidroliz tepkimesine girmesiyle oluşan hidroksil iyonları da hidronyum iyonu derişiminin azalmasına neden olur. Sonuç olarak pH hızla yükselir. Bu yükselme, Şekil 5.4'teki asetik asit eğrisinin başlangıç bölümünde görülmektedir. Titrasyon ilerledikçe, oluşan tuzun derişimi kalan asidin derişimine hemen hemen eşit olur. Böylece bir tampon çözelti meydana gelir. Artık, baz katılmasıyla, bu çözeltinin pH'sı pek değişmeyecektir. Bu nedenle, katılan KOH çözeltisinin miktarı 2'den 8 cm³'e varıncaya kadar Şekil 5.4'deki eğri pek fazla yükselmez. Katılan bazın miktarı çözeltinin tampon değerini aşınca pH yeniden hızla artmaya başlar. Eğrideki ilk dikleşmenin başladığı bölgede, yani eşdeğerlik bölgesine girilirken pH = 7 kadardır (önceki örnekte 3 idi). pH'nın böyle yüksek olmasının nedeni, oluşan potasyum asetatın hidrolize uğramasıdır. İkinci dikleşmeden sonra da KOH çözeltisi katılırsa, pH kuvvetli

asit kuvvetli baz titrasyonundaki gibi yükselir. Şekil 5.4'ten kolayca görüldüğü gibi, zayıf asit - kuvvetli baz titrasyonunda, 8 ile 10 arasındaki pH'larda renk değiştiren bir indikatör (örneğin, fenoltalein) kullanmak gerekecektir.

C. Çok Zayıf Asitlerin Kuvvetli Bazlarla Titrasyonu. Bu çeşit titrasyonlara örnek olarak, 0,1 N 10 cm³ fenol çözeltisinin 0,1 N KOH çözeltisiyle titrasyonu üzerinde duralım. Başlangıçta pH oldukça yüksek bir değerdedir. Baz katıldıkça hızla yükselerek, eşdeğerlik noktasından çok önce 7 değerine erişir (Şekil 5.4'teki C₆H₅OH eğrisine bakınız). Fakat bu andan sonra bir tampon çözelti oluşur ve pH'nın artış hızı düşer (2 ile 8 cm³ baz katıldığı sırada). Bu tür titrasyonların pH eğrilerinde eşdeğerlik noktasında dik olarak yükselen bir kısım yoktur. Böyle titrasyonlar ancak, o titrasyon için hazırlanmış özel standart çözeltilerle gerçekleştirilebilir.

Ç. Zayıf Bazların Kuvvetli Asitlerle Titrasyonu. Bu tür titrasyonlarda pH, B ve C örneklerindeki simetriği olarak (artarak değil, azalarak) değişir. (Şekil 5.3'teki NH₄OH eğrisine bakınız.)

D. Kuvvetleri Farklı İki Asit Karışımının Kuvvetli Bazla Titrasyonu. Örneğin, HCl'nin yanı sıra CH₃COOH içeren bir çözelti KOH çözeltisiyle titre edilirse, titrasyon eğrisinde, önce, küçük pH'larda, HCl'nin nötralleşmesine karşı gelen dik bir kısım, sonra daha büyük pH'larda, asetik asidin nötralleşmesiyle ilgili ikinci bir dik kısım görülür (Şekil 5.5'e bakınız). Böyle bir titrasyonu yaparken iki ayrı indikatörü birlikte kullanmak



ŞEKİL 5.5 Farklı kuvvette iki asit içeren bir çözeltinin kuvvetli bazla titrasyonunda elde edilen pH eğrisi.

gerekeceği açıktır. Örneğimizde eşdeğerlik noktalarından birisi 3 ile 4, öbürü 8 ile 10-11 arasında görüldüğüne göre, bu aralıklara uyan iki indikatörün (örneğin, metil turuncusuyla fenolftaleinin) karışımı iyi sonuç verir. İndikatör karışımındaki fenolftaleinin 3-4 pH aralığında renksiz olması, metil turuncusunun renk değişiminin kolaylıkla izlenebilmesi bakımından özellikle uygundur. İkinci eşdeğerlik noktasında fenolftaleinin alacağı kırmızı-mor renk de, metil turuncusunun sarı rengi içinde kolaylıkla fark edilebilir. Kuşkusuz, uygun başka indikatör çiftleri de kullanılabilir.

E. Zayıf Asidin Zayıf Bazla Titrasyonu. Bu tür titrasyonların pH eğrisinde dik bir kısım görülmez. Ayrıca, eşdeğerlik noktasındaki pH, asidin veya bazın kuvvetlerinin oranına bağlı olarak farklı değerler alabilir. Ama, çoğunlukla, eşdeğerlik noktasındaki pH, 7'den pek farklı değildir. Bu tür titrasyonlar da ancak özel olarak hazırlanmış standart çözeltilerle gerçekleştirilebilir. Bunların pH değişimlerini hesaplayıp bir titrasyon eğrisi çizmek de zordur. Hem asidin hem de bazın hidrolizini hesaba katmak gerektiği için, pH denkleminde hidronyum iyonu derişimi dördüncü dereceden bir terim olarak ortaya çıkar.

F. Dibazik Bir Asidin Kuvvetli Bazla Titrasyonu. Dibazik asit iki kere ayrışır. Öyleyse, ayrışma basamaklarının kuvvetlerinin ne kadar olduğu göz önünde tutulmalıdır. Örneğin, kromik asitte birinci ayrışma basamağı kuvvetli bir aside, ikincisi ise zayıf bir aside karşılıktır. Böyle bir asidin titrasyonundaki pH değişimi, tıpkı kuvvetli asitle zayıf asit karışımının titrasyonundaki gibi olur. Eğer iki ayrışma basamağı hemen hemen aynı kuvvette ise, harcanan baz iki basamağa aynı anda dağılacağı için, iki titrasyon eğrisi üst üste oluşur. Böyle durumlarda çözeltideki asit miktarını titrasyonla belirlemek olanağı yoktur.

G. Aynı Kuvvetteki Asit (veya baz) Karışımlarının Titrasyonu. Bu tür titrasyonların eğrilerindeki bükümmler yeterince keskin olmaz. Dolayısıyla titrasyonu incelikle gerçekleştirmek mümkün değildir. Böyle durumlarda çözücü olarak, su yerine daha protojenik (asit karışımları için) bir çözücü (örneğin, asetik asit) kullanma yoluna gidilebilir. Böyle yapırsa

çözünmüş olan asitlerin ikisinin de kuvveti azalır. Ama azalma miktarı iki asitte farklıdır. Dolayısıyla aralarındaki fark büyür ve eğrideki bükümler daha belirgin hale gelir. Benzer şekilde, eğer bir baz karışımı titre ediliyorsa, bazların kuvvetleri arasındaki farkı büyütmek için sudan daha az protojenik bir çözücü kullanılmalıdır.

SORULAR 5.10

- 1 Titrasyon eğrisi nedir? Eşdeğerlik noktası neyi anlatır?
- 2 Kuvvetli bir asidin kuvvetli bazla titrasyonunda titrasyon eğrisinin biçimi nasıldır? Hesaplayarak çiziniz. Böyle bir titrasyonda nasıl bir indikatör kullanılmalıdır?
- 3 Zayıf bir asidin kuvvetli bazla titrasyonunda nasıl bir titrasyon eğrisi elde edilir? Hesaplayarak gösteriniz. Böyle titrasyonlarda nasıl bir indikatör kullanılmalıdır?
- 4 Çok zayıf asitlerin kuvvetli bazla titrasyonunda eğrinin biçimi nasıldır? Bu titrasyonlar nasıl yapılır?
- 5 Zayıf bazların kuvvetli asitle titrasyonunda eğrinin biçimi nasıldır? Hesaplayarak çiziniz. Böyle titrasyonlarda nasıl bir indikatör kullanılmalıdır?
- 6 Farklı kuvvette iki asidin karışımının kuvvetli bazla titrasyonunda eğrinin biçimi nasıl olur? Böyle titrasyonlarda indikatör olarak ne kullanılmalıdır?
- 7 Zayıf bir asidin zayıf bazla titrasyonunda eğrinin biçimi nasıldır? Bu eğri hesapla çizilebilir mi? Neden?
- 8 Dibazik bir asidin kuvvetli bazla titrasyonunda eğrinin biçimi nasıldır. Neden?
- 9 Hemen hemen aynı kuvvette iki asidin (veya bazın) karışımının kuvvetli bazla titrasyonu nasıl gerçekleştirilebilir? Açıklayarak anlatınız.

5.11 ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI

Az çözünen, kuvvetli 1-1 elektrolitlerin, örneğin AgCl 'nin çözeltisinde bulunan iyonların etkinlik çarpımı sabittir. Yani bu çözeltide,

$$a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = K_c \quad (5.62)$$

bağıntısı geçerlidir. Bu sabite *etkinlik çarpımı* denir. Etkinliklerin yerine derişimleri ve etkinlik katsayılarını koyarak,

$$K_c = c_{Ag^+} c_{Cl^-} f_{\pm}^2 \quad (5.63)$$

bağıntısı da yazılabilir. Tuz az çözündüğüne göre doymuş çözeltisi çok seyreltik olur. Bu durumda, eğer çözeltide iyon gücünü artıracak başka maddeler yoksa etkinlik katsayısının 1 olduğu varsayılabilir ve,

$$K_c = c_{Ag^+} c_{Cl^-} \quad (5.64)$$

bağıntısı elde edilir. Yani, az çözünen bir tuzun belirli sıcaklıkta doymuş çözeltisinde, iyon derişimlerinin çarpımı da sabittir. Bu sabite *çözünürlük çarpımı* deniyor. Dizelge 5.9'da, suda az çözünen çeşitli tuzların çözünürlük çarpımları verilmiştir.

1-1 elektrolitlerin sulu çözeltilerinde (yabancı bir tuz söz konusu değilse) oluşan iyonların derişimi birbirine eşittir. Örneğin, $c_{Ag^+} c_{Cl^-} = Q$ yazılabilir. (Q , tuzun çözünürlüğünü gösteriyor.) Dolayısıyla, (5.63) bağıntısı $K_c = Q^2$ haline gelir ve buradan da,

$$Q = K_c^{1/2} \quad (5.65)$$

bağıntısı elde edilir.

DİZELGE 5.9 Suda az çözünen çeşitli tuzların 25°C'deki çözünürlük çarpımları.

TUZ	K_c	TUZ	K_c	TUZ	K_c
TiCl	$2,0 \times 10^{-4}$	Ag ₂ CO ₃	$6,2 \times 10^{-12}$	ZnS	$7,4 \times 10^{-27}$
CaSO ₄	$6,3 \times 10^{-5}$	AgBr	$7,7 \times 10^{-13}$	CdS	$1,2 \times 10^{-28}$
Hg ₂ SO ₄	$4,7 \times 10^{-7}$	PbCO ₃	$7,2 \times 10^{-14}$	PbS	$6,7 \times 10^{-29}$
PbSO ₄	$1,6 \times 10^{-8}$	MnS	$1,1 \times 10^{-15}$	Hg ₂ I ₂	$5,0 \times 10^{-29}$
BaCO ₃	$4,9 \times 10^{-9}$	Al(OH) ₃	$3,7 \times 10^{-15}$	CuS	$3,2 \times 10^{-38}$
CaCO ₃	$4,8 \times 10^{-9}$	AgI	$1,5 \times 10^{-16}$	Hg ₂ (CN) ₂	$5,0 \times 10^{-40}$
AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$	Hg ₂ CO ₃	$9,0 \times 10^{-17}$	Hg ₂ S ₂	$1,0 \times 10^{-45}$
BaSO ₄	$9,9 \times 10^{-11}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,2 \times 10^{-18}$	Ag ₂ S	$5,9 \times 10^{-52}$
Ag ₂ CrO ₄	$9,0 \times 10^{-12}$	FeS	$3,8 \times 10^{-20}$		

Çözeltiye Ag^+ veya Cl^- iyonları içeren başka bir tuz (örneğin, AgNO_3 veya KCl) daha katılırsa, Ag^+ ve Cl^- iyonlarının derişimi artık birbirine eşit olmaz. Çözeltiye fazladan Cl^- iyonları katıldığını varsayalım. Bu durumda, Cl^- derişimi C ’den $C+x$ değerine yükselecek ve dolayısıyla çözünürlük çarpımı,

$$K_c = C(C + x) \quad (5.66)$$

şeklini alacaktır. Fazladan katılan tuzun derişimi az çözünen tuzunkinden çok büyükse ($x \gg C$ ise), $C+x$ yerine x alabilir ve,

$$K_c = Cx \quad (5.67)$$

yazabiliriz. K_c sabit bir değer olduğuna göre, x ne kadar büyük olursa C de o kadar küçülecek demektir. Yani, AgCl ’yi arı suda değil de bir Cl^- çözeltisinde çözersek, doymuş AgCl çözeltisinin derişimi (AgCl ’nin çözünürlüğü) arı sudakinden daha küçük olacaktır. Demek ki, arı suda hazırlanmış doymuş bir AgCl çözeltisine fazladan Cl^- iyonları katılırsa, AgCl ’nin bir kısmı kristaller halinde çökecektir. Doymuş AgCl çözeltisine fazladan Ag^+ iyonları katılması da aynı sonucu verir.

ÖRNEK

AgCl ’nin 25°C ’deki çözünürlük çarpımı $1,56 \times 10^{-10}$ kadardır. Bu tuzun arı sudaki çözünürlüğünü ve 0,00001 M, 0,0001 M, 0,001 M, 0,01 M, 0,1 M KCl çözeltilerindeki çözünürlüğünü hesaplayınız. Sonucu tartışınız.

Arı sudaki Ag^+ iyonu derişimi ve dolayısıyla gümüş klorürün arı sudaki çözünürlüğü, $C = (1,56 \times 10^{-10})^{1/2} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ kadar olur. Çözeltiye 0,00001 mol/dm^3 Cl^- iyonu katılırsa, Ag^+ derişimi ve dolayısıyla çözünürlük, (5.66) bağıntısından, ikinci derece denklemi çözerek, $1,56 \times 10^{-10} = C(C + 0,00001) \Rightarrow C = 8,45 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ olarak bulunur. Çözeltiye 0,0001 mol/dm^3 kadar Cl^- katılmışsa, AgCl ’den gelecek Cl^- derişimi bunun yanında çok küçük olduğuna göre, (5.67) bağıntısını kullanabilir ve $C = 1,56 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ değerini hesaplayabiliriz. Diğer KCl derişimleri için de AgCl ’nin çözünürlüğünü (5.67) bağıntısından hesaplayabiliriz. Böylece hesaplanan çözünürlük değerleri aşağıda sıralanmıştır:

$x \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	0	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
$\zeta \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$8,45 \times 10^{-6}$	$1,56 \times 10^{-6}$	$1,56 \times 10^{-7}$	$1,56 \times 10^{-8}$	$1,56 \times 10^{-9}$

Dizelgeden görüldüğü gibi, çözeltide yalnızca $0,001 \text{ mol/dm}^3$ KCl bulunması halinde bile AgCl'nin çözünürlüğü arı sudakinin yüzde birine kadar düşmektedir. (Çözeltiye aynı derişimde AgNO_3 katılması da aynı sonucu verir.) Bu nedenle, laboratuvarlardaki nicel analizlerde elde edilen çökeleklerin yıkanması için arı su değil, ortak iyon sağlayan uygun bir maddenin (AgCl çökeleği için HCl) çözeltisi kullanılır.

Çözeltiye az çözünen tuzla ortak iyon içeren bir elektrolitin katılması bazen de çözünürlüğü artırmaktadır. Bunun nedeni, katılan iyonların çözünebilir kompleksler oluşturmalarıdır. Örneğin, AgCN 'nin doymuş çözeltisine CN^- iyonları katılırsa, veya HgI_2 'nin doymuş çözeltisine I^- iyonları katılırsa, Ag(CN)_2^- ve HgI_2 kompleksleri oluşur. Böylece, çözeltideki Ag^+ veya Hg^{+2} iyonlarının derişimi azalır. Çözünürlük çarpımına erişilinceye kadar tuz yeniden çözünür. Kuşkusuz bu tür bir çözünürlük artışının bu kesimde üzerinde durduğumuz çözünme olayı ile bir ilgisi yoktur.

Bu çeşit kompleksler, bazen, çözeltiye yabancı bir iyonun katılmasıyla da oluşabilir. Örneğin, doymuş AgI (veya AgBr, AgCl) çözeltisine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ katılırsa, $\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2]^-$ tepkimesine göre oluşan kompleks nedeniyle çözeltideki Ag^+ iyonu sayısı azalır. O zaman, dengede bulunan katı AgI yeniden çözünür. Bu olaydan fotoğrafçılıkta, negatiflerde filmin üzerinde dönüşmeden kalmış bulunan AgBr (veya AgCl) artıklarını çözerek uzaklaştırmakta yararlanır.

Çözeltiye katılan yabancı iyon, az çözünen tuzun iyonlarından birisiyle daha da az çözünen bir bileşik meydana getirebiliyorsa, az çözünen tuzun çözünürlüğü yine artar. Örneğin, doymuş AgCl çözeltisine I^- iyonları katılırsa, bunlar çözeltideki Ag^+ iyonlarıyla birleşerek daha az çözünen AgI halinde çöker. Çözünürlük dengesi böylece bozulunca katı AgCl yeniden çözünür. Böylece AgCl çözeltiye geçerken AgI çökmeye başlar.

Şimdiye kadar, yalnızca iki iyon içeren tuzların çözünürlükleri üzerinde durduk. Tuz ikiden çok iyon oluştuyorsa

çözünürlük çarpımı yine aynı şekilde bulunur. Örneğin, Ag_2S 'nin çözünürlük çarpımı,

$$K_c = c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{S}^{2-}} \quad (5.68)$$

şeklinde yazılacak ve çözünürlük S^{2-} derişimine eşit olduğuna göre, $K_c = (2C)^2 C$ bağıntısından,

$$C = (K_c/4)^{1/3} \quad (5.69)$$

olarak hesaplanabilecektir. Doymuş Ag_2S çözeltisine $x \text{ mol/dm}^3 \text{ S}^{2-}$ iyonu (örneğin, H_2S halinde) katılırsa,

$$K_c = (2C)^2 (C + x) \quad (5.70)$$

yazılmalı ve bu haldeki çözünürlük bu bağıntıdan (üçüncü dereceden denklemi çözerek) hesaplanmalıdır. Ama, katılan sülfür iyonunun derişimi Ag_2S 'den gelene göre çok büyükse (yani $x \gg C$ ise) o zaman x 'in yanında C 'yi yok sayarak, çözünürlük çarpımı,

$$K_c = 4C^2 x \quad (5.71)$$

bağıntısıyla ifade edilebilir. Ag_2S çözeltisine S^{2-} değil de, $x \text{ mol/dm}^3 \text{ Ag}^+$ iyonu katılıyorsa,

$$K_c = (2C + x)^2 C \quad (5.72)$$

eşitliği yazılabilecek ve bu bağıntı, $x \gg C$ durumunda,

$$K_c = x^2 C \quad (5.73)$$

biçiminde basitleştirilebilecektir.

Bu kesimdeki bütün örneklerde, çözünmüş iyonların etkinlik katsayısının 1 olduğu varsayılmış ve dolayısıyla etkinlik çarpımı yerine çözünürlük çarpımı alınabilmektedir. Az çözünen tuzların çözeltileri çok seyreltik olacağına göre böyle yapmakta bir sakınca bulunmamaktadır. Ama tuz oldukça çok çözünüyorsa etkinlik katsayısının 1 olduğu varsayılmaz ve dolayısıyla (5.64) bağıntısını

değil (5.62) bağıntısını kullanmak gerekir.

Şimdi de, az çözünen bir tuzun arı sudaki çözeltisine katılan ve kompleks de oluşturmeyen yabancı iyonların çözünürlüğü nasıl etkileyeceğini görelim. Bu iyonların varlığı çözeltinin iyon gücünü artırır. Dolayısıyla, çözünmüş tuzun etkinlik katsayısı, yabancı iyonların katılmasından önceki değerine göre küçülür. Bu durumda kristalin etkinliğinin sabit kalabilmesi için çözünmüş iyon derişiminin artması (çözünürlüğün artması) gerekecektir.

Etkinlik çarpımı (veya çözünürlük çarpımı) değerlerinin özellikle kimya endüstrisinde ve analitik kimyada büyük önemi vardır. Çünkü, bir tuzun hangi koşullarda çözüneceği, çökelek halinde ne zaman ayrılacağı bu değerlerden anlaşılır. Bir çökelek ancak, çözeltideki iyonların etkinliklerinin çarpımı K_c 'den büyük olduğu takdirde oluşabilir.

Etkinlik çarpımı (veya çözünürlük çarpımı) değerlerini belirlemek için en uygun ve incelikli yol gerilim ölçmektir. Çözünürlüğün kendisi de çoğu kez doymuş çözeltilerin elektrik iletkenliği ölçülerek belirlenir. Kuşkusuz bu yöntem sadece arı tuzların çözeltilerine uygulanabilir.

Etkinlik çarpımı için belirlenen değerler çok küçük ise, bu değerlere artık sistemin termodinamik özeliği olarak bakmak olanağı kalmaz. Örneğin, CuS 'nin etkinlik çarpımı 10^{-38} dolayındadır. Bu değer 1 dm^3 çözeltide 120 kadar iyonun bulunmasına karşılıktır. Bu kadar az sayıda taneciğe termodinamik yasalarını uygulamak mümkün değildir.

SORULAR-SORUNLAR 5.11

- 1 Etkinlik çarpımı ve çözünürlük çarpımı terimlerinin anlamını açıklayınız.
- 2 Bir tuz çözeltisine o tuzun iyonlarından birini içeren başka bir tuz katılırsa, birinci tuzun çözünürlüğü bundan nasıl etkilenir? Niçin? Bu özellikten laboratuvarlarda nasıl yararlanılır?
- 3 Ortak iyon içeren yabancı bir tuz katılmasıyla çözünmüş olan tuzun çözünürlüğünün arttığı durumlar var mıdır? Örnekleterek açıklayınız.

- 4 Yabancı (ortak olmayan) iyonların katılması az çözünen bir tuzun çözünlülüğünü nasıl ve hangi nedenlerle etkiler? Örnekleyerek açıklayınız.
- 5 Baryum sülfatın arı suda 25°C 'deki çözünlülüğü $9,95 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ kadardır. $0,010 \text{ M}$ amonyum sülfat çözeltisinde baryum sülfatın ne kadar çözüneceğini,
 (a) çözünlülük çarpımından,
 (b) etkinlik çarpımından hesaplayınız.
- 6 Radyum sülfatın 25°C 'deki çözünlülük çarpımı 4×10^{-11} olarak bilinmektedir. Bu tuzun,
 (a) arı sudaki,
 (b) $0,20 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisindeki çözünlülüğünü hesaplayınız.
- 7 Stronsiyum okzalatin 20°C 'deki çözünlülüğü $0,00054 \text{ mol/dm}^3$ kadardır. Bu tuzun,
 (a) çözünlülük çarpımını,
 (b) $0,040 \text{ M}$ sodyum okzalat çözeltisindeki çözünlülüğünü hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

- 5 (a) $9,90 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$; (b) $5,05 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$
 6 (a) $6 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$; (b) $2 \times 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$.
 7 (a) $2,9 \times 10^{-7}$; (b) $7,3 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$.

~~7.2~~
 7. Bölüm 1 problemler
 8. den
 Elektroliz problemleri

Ara Yüzlerdeki Elektriksel Potansiyeller

Birbirine değen elektronik ve elektrolitik iletkenlerin ara yüzünün elektrikleştiğini ve modern elektrokimyanın asıl konusunun bu elektrikleşme nedeniyle ortaya çıkan olayların incelenmesi olduğunu Kesim 1.1'de görmüştük. Bu olayları incelemeye başlamadan önce, ara yüzü oluşturan elektronik ve iyonik fazların özellikleri üzerinde durmamız gerekiyordu. Geçen beş bölümde bunu gerçekleştirdik. Şimdi artık ara yüzdeki olayları ve bunların uygulanma alanlarını incelemeye başlayabiliriz. Önce ara yüzdeki elektrikleşmenin ayrıntıları üzerinde duracağız.

6.1 ELEKTROT POTANSİYELİNİN OLUŞUMU

Kesim 1.2'de gördüğümüz gibi, elektronik bir faz ile elektrolitik fazı ayıran ara yüzün bir yanında eksi yükler bir yanında artı yükler kendiliğinden birikmekte ve böylece iki ayrı elektrik yükü katmanını ortaya çıkarmaktadır. Bu iki ayrı elektrik yükü katmanına elektriksel çift katman deniyor. Yine Kesim 1.2'de belirttiğimiz gibi, katmanların oluşumu sonunda dinamik bir denge kurulmakta ve ara yüzdeki yük birikimi, iki yandaki iletkenlerin cinsine bağlı olarak bir değerde sabit kalmaktadır.

Artı veya eksi yüklü birimlerin bir fazdan öbürüne geçerek elektriksel çift katman oluşturma eğilimi göstermelerinin nedeni, bu birimlerin iki fazdaki kimyasal potansiyellerinin farklı olmasıdır. Yüklü birimler kimyasal potansiyelin büyük olduğu fazdan küçük olduğu faza geçer. Örnek olarak, bakır sülfat çözeltisine daldırılmış bir bakır çubuktan oluşan sistemi inceleyelim. Böyle sistemlere, yani, birbirine değen elektronik ve elektrolitik iletkenlerin oluşturduğu sistemlere elektrot denir.

Göz önüne aldığımız bakır elektrotta, metal fazında bulunabilen Cu^{+2} iyonlarının (bunlar bazı elektronların metal fazını terk etmesiyle ortaya çıkar) kimyasal potansiyeli, belirli bir sıcaklıkta hep aynıdır. Oysa, çözeltideki Cu^{+2} iyonlarının kimyasal potansiyeli, çözölen tuzun derişimine bağılı olarak herhangi bir değerde olabilir. Bu nedenle, metalik ve iyonik fazlardaki iyonların kimyasal potansiyeli hemen her zaman farklıdır. İkisinin aynı olması da mümkündür ama, bu çok özel bir durumdur. Bu özel durumu sağlayabilen elektrolit derişimine sahip olan çözeltiye sıfır çözeltisi deniyor.

Sıfır çözeltisine daldırılmış bir metalle çözelti arasında kimyasal potansiyel farkı bulunmadığı için, bir iyon geçişi olmaması ve bir elektriksel çift katman oluşmaması beklenir. Ama, deneyler, böyle bir sistemde bile elektriksel potansiyelin sıfır olmadığını gösteriyor. Sıfır çözeltisi içeren iki elektrodu bağlayarak oluşturulan elektrokimyasal pillerde de, elektrotlar arasında bir potansiyel farkı (gerilim) gözlenmektedir. Demek ki, sıfır çözeltisine daldırılmış metalden oluşan bir elektrotun da kendine özgü bir elektrot potansiyeli vardır. Bu elektriksel potansiyele sıfır yük potansiyeli deniyor.

Çözeltideki Cu^{+2} iyonlarının kimyasal potansiyeli metaldeki iyonların kimyasal potansiyelinden büyükse, çözeltideki hidratize bakır iyonlarından bir kısmı kendisini çevreleyen su moleküllerini geride bırakarak metalik faza geçer ve dolayısıyla metalin artı yüklenmesine neden olur. Metaldeki bu artı yük fazlalığı yeni Cu^{+2} iyonlarının çözeltiden metale geçmesini gitgide daha zor hale getirir. Bunun yanı sıra, çözeltideki zıt yüklü iyonları (SO_4^{2-} iyonlarını) çekerek, ara yüzün çözelti yanında bir eksi yük katmanı oluşmasını da sağlar. Böylece, ara yüzün iki yanındaki kimyasal potansiyel farkını gidermek için başlayan iyon göçü sonunda bir elektriksel potansiyel farkının doğmasına yol açmış olur. Ara yüzün iki yanındaki elektriksel potansiyellerin farklı olması, bu sefer de, bu farkı yok etmek isteyen bir iyon göçüne sebep olur. Bu iyon hareketi, kimyasal potansiyel farkı nedeniyle oluşan harekete terstir. Yani, Cu^{+2} iyonlarının metalden çözeltiye geçmeleri yönündedir. Sonunda, iki yönde hareket eden iyonların sayısı eşit

olur ve dinamik bir denge kurulur. Bu denge kurulmuştur ama, *ara yüzün iki yanındaki kimyasal potansiyeller de elektriksel potansiyeller de eşit olmamıştır*. Söyleyebileceğimiz şey, iki yandaki elektriksel potansiyellerin farkının, kimyasal potansiyel farkını dengelediğidir. Bu bir **elektrokimyasal denge** halidir. Elektrokimyasal denge kurulduğunda, ara yüzün iki yanındaki elektrik yükleri aynı sayıda olmadığına göre, ara yüzde bir toplam elektrik yükü fazlalığı (bir elektriksel potansiyel) oluşacak, denge de kurulmuş olduğuna göre bu potansiyelin değeri sabit kalacaktır. *Elektrokimyasal denge halindeki bir elektrotun sahip olduğu değişmeyen elektriksel potansiyele* **elektrot potansiyeli** denir. Bu potansiyel yalnızca, ara yüzü oluşturan fazların cinsine, derişime ve sıcaklığa bağlı olan bir niceliktir.

Çözeltideki bakır sülfat derişimi çok küçükse, bakır iyonlarının çözeltideki kimyasal potansiyeli metaldekinden küçük olabilir. Bu durumda, bakır iyonları metalden çözelteye geçer ve ara yüzün çözelte yanını artı olarak yüklenir. Bu artı yük katmanı metalde kalan elektronları kendisine çeker ve ara yüzün metal yanında bir eksi yük katmanı oluşur. Böylece doğan elektriksel potansiyel farkı, kimyasal potansiyel farkı *nedeniyle oluşan iyon göçünü tersine çevirir ve sonunda yine dinamik bir elektrokimyasal denge kurulur*.

Ara yüzün iki yanında bulunan ve birbirine çok yakın olan iki ayrı noktada (farklı iki fazın iki noktası arasında) oluşan elektriksel potansiyellerin arasındaki farka, yani bu iki noktadan ibaret sistemdeki bileşke yük birikimine **Galvani potansiyeli** deniyor. Bu potansiyelin ve bunun uzantısı olarak elektrot potansiyelinin deneyle belirlenmesi olanaksızdır. Çünkü elektrik yükleri ayrı fazlardadır ve her zaman maddeye (iyonlara, elektronlara) bağlıdır. Böyle olduğu için, elektriksel potansiyel farkı nedeniyle yapılan işin yanı sıra, taneciklerin iki fazdaki kimyasal potansiyelinin farklı oluşundan doğan geçişler sırasında yapılan işin de hesaba katılması gerekir. Oysa kimyasal potansiyellerin farklı oluşundan doğan bu iş deneyle belirlenemez ve kuramsal olarak da hesaplanamaz. Ama, kimyasal potansiyel farkının olmadığı bir durum seçilirse, yani noktaların ikisinin de aynı faz

içinde (örneğin boşlukta) olduğu düşünülürse, bu iki nokta arasındaki potansiyel farkı deneyle belirlenebilmektedir. *Boşlukta metalin yüzeyine çok yakın (10^{-5} ile 10^{-4} cm kadar yakın) bir konumda bulunan iki ayrı noktadaki elektriksel potansiyellerin farkına, yani, aynı fazda bulunan iki noktadan ibaret sistemdeki bileşke potansiyele Volta potansiyeli (değme potansiyeli) deniyor. Anlaşılabacağı gibi, Volta potansiyeli deneyle belirlenebilir.*

[Bazı durumlarda, söz konusu iki nokta aynı fazda olduğu halde, noktalarındaki kimyasal potansiyeller aynı olmayabilir. Örneğin, yer çekimi altında dengeye erişmiş bir gaz karışımı sütununda, karışımın bileşimi (dolayısıyla bileşenlerin kimyasal potansiyeli) sütun boyunca ilerledikçe sürekli ve düzgün bir değişme gösterir. Ama, bu değişme de kuramsal olarak belirlenerek hesaba katılabileceği için, böyle bir fazda bulunan iki nokta arasındaki elektriksel potansiyel farkını, kimyasal potansiyellerin farklı olmasına karşın, belirlemek mümkündür.]

Elektrot potansiyellerinin deneyle belirlenememesi, üstelik şimdiki bilgilerimizle kuramsal olarak da hesaplanamaması, bizim için çok önemli bir eksiklik değildir. Çünkü, birbirine elektriksel olarak bağlanmış farklı iki elektrottan oluşan sistemlerde (elektrokimyasal pillerde) olup biten olaylar, hep, elektrot potansiyellerin mutlak değerlerine değil, bunların arasındaki farka bağlıdır. Dolayısıyla, elektrot potansiyeli olarak kullanılacak bağlı bazı değerler işimizi görebilir. Bu bağlı değerlerin nasıl belirlendiğini Kesim 7.5'te göreceğiz.

SORULAR 6.1

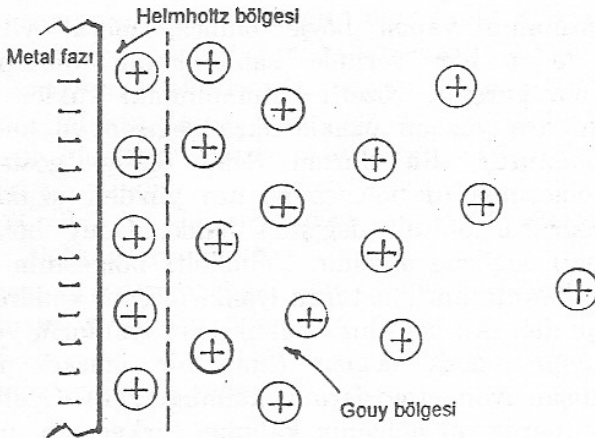
- 1 Elektriksel çift katman nedir? Nasıl oluşur? +
- 2 Elektrot nedir? Sıfır çözeltisi ne demektir? +
- 3 Sıfır çözeltisi içeren bir elektrotta elektriksel çift katman oluşur mu? Neden? Sıfır yük potansiyeli nedir?
- 4 Elektrot potansiyeli ne demektir? Bu potansiyel niçin vardır? Nelere bağlıdır?
- 5 Galvani potansiyeli nedir? Deneyle belirlenebilir mi? Neden?
- 6 Volta potansiyeli ne demektir? Açıklayınız.
- 7 Elektrot potansiyellerinin deneyle belirlenememesi niçin pek önemsenmez?

Geseler
Törner
Soru
①

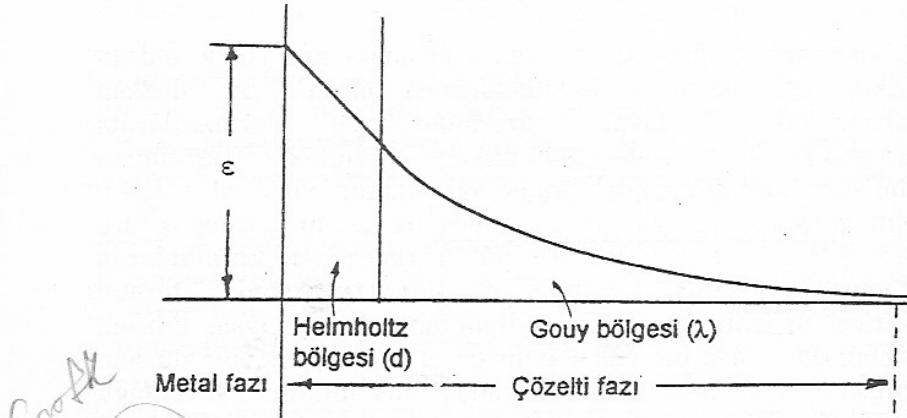
6.2 ARA YÜZLERİN YAPISI

Elektronik fazla elektrolitik bir faz arasındaki ara yüzde oluşan elektriksel çift katman basitleştirilmiş olarak bir düzlem kondansatörün iki levhası üzerindeki yük katmanlarına benzetilebilir. Bu model 1879'da H. Helmholtz tarafından önerilmiştir. Basit bir model olması bakımından çekici olsa da bu modelin gerçeğe uymayan bazı yanları da vardır. Örneğin, ara yüzdeki çift katmanı oluşturan yüklü tanecikler katmanlarda hareketsiz durmazlar. Özellikle çözeltilerdeki iyonlar termal hareketleri nedeniyle sürekli yayılma halindedir. Oysa, düzlem kondansatörde böyle bir yük yayılması olmaz. Ayrıca, bir düzlem kondansatörün iki levhasının üzerindeki yük miktarı eşit olduğu halde, dengeye gelmiş çift katmanda, katmanlardaki yükler eşit sayıda değildir. Bu nedenlerle Helmholtz modeli ancak sistemin sıcaklığının mutlak sifıra eşit olduğu (yüklü taneciklerin termal hareketlerinin durduğu) bir ideal sınır halinde ve ancak bir dereceye kadar geçerli olabilir.

Mutlak sıfırdan yüksek sıcaklıklarda, çift katmanın çözelti yanını oluşturan iyonların bir kısmı termal hareketlerle ara yüzden uzaklaşır (Şekil 6.1). Böylece, çift katmanın çözelti yanı, ara



ŞEKİL 6.1 Elektriksel çift katmanın çözelti yanını oluşturan iyonlar, termal hareketlerle yayılarak, iki ayrı bölgenin oluşmasına sebep olurlar.



ŞEKİL 6.2 Elektriksel çift katmandaki potansiyel dağılımı.

yüzün hemen yanındaki durağan bir bölge ile, ondan sonra gelen yaygın bir bölgeden oluşmuş gibi düşünülebilir. Elektriksel çift katmandaki durağan bölgeye **Helmholtz bölgesi**, yaygın bölgeye ise **Gouy bölgesi** deniyor.

Çift katmanın yapısı böyle olunca, metal yüzeyindeki yüklerin o fazın her yerinde sabit kalan bir potansiyel oluşturmalarına karşılık, çözelti katmanındaki yükler, dağılmış oldukları için, ara yüzden uzaklaştıkça değişen ve küçülen bir potansiyel oluşturur. Bu durum Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Helmholtz bölgesinde (d bölgesinde) ara yüzden uzaklaşıldıkça potansiyel doğrusal olarak değiştiği halde, Gouy bölgesindeki (λ bölgesindeki) değişme üsteldir. Helmholtz bölgesinin kalınlığı, yaklaşık olarak, katmanı oluşturan iyonların çapı kadardır. Gouy bölgesinin kalınlığı ise, belli bir sıcaklık için, iyonların yüküne ve derişimine bağlı olarak değişir (tıpkı bir merkez iyonunun çevresinde oluşan iyon atmosferinin kalınlığı gibi). Özellikle, çok seyreltik çözeltilerde bu bölgenin kalınlığı birkaç bin angströmü bulabilir. Derişik çözeltilerde ise yalnızca birkaç angström kadardır. Derişik çözeltilerde Helmholtz modelinin geçerliği artar.

SORULAR 6.2

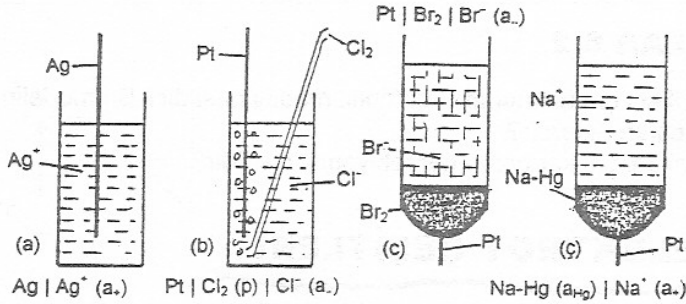
- 1 Elektriksel çift katmanın Helmholtz modeli nasıldır? Bu modelin sakıncaları nelerdir?
- 2 Elektriksel çift katmanın gerçek yapısı nasıldır?

6.3 ELEKTROT ÇEŞİTLERİ

Elektriksel olarak bağlanmış iki elektrottan yapılmış sistemlere **elektrokimyasal pil** deniyor. Elektrotlar çok çeşitli olduğu için, bunları ikiye ikiye bağlayarak pek çok elektrokimyasal pil yapılabilir. Bu nedenle çok sayıda pili ayrı ayrı incelemektense, bir pilin yarısını oluşturan ve bu nedenle **yarı pil** olarak da adlandırılan elektrotları inceleyerek işe başlamak daha uygundur. Pilde meydana gelen olaylar, pili oluşturan elektrotlarda meydana gelen olayların bileşkesidir. Bu nedenle, önce elektrot çeşitlerini ve bunların özelliklerini göreceğiz. Elektrotları birleştirerek yapılan pillerin üzerinde daha sonra Bölüm 7'de duracağız.

Elektrotlarda normal olarak, biri elektronik biri de elektrolitik olmak üzere iki faz olmalıdır. Elektrokimyasal olaylar (yükseltgenme-indirgenme olayları) bu iki fazın ara yüzünde meydana gelecektir (Kesim 1.3). Bu yükseltgenme-indirgenme olayları bütün (her çeşit) elektrotta olur. Ama kimi elektrotlarda tepkimeye giren ve çıkan birimler (yükseltgenmiş ve indirgenmiş birimler) ayrı ayrı fazlarda (iki, üç, vb sayıda fazda) yer aldığı halde, kimi elektrotlarda aynı fazda yer almaktadır. (Kimi elektrotlarda elektronik iletken, bir değil birkaç faz halindedir). Yani, elektrot tepkimesinin gerçekleştiği ortam tek bir fazdan oluşabildiği gibi, iki, üç veya dört fazdan da oluşabilmektedir. Öyleyse, elektrotları önce içerdikleri faz sayısına göre sınıflandırmak, sonra da bazı özelliklerine ve ayrıntılara göre alt sınıflar oluşturmak en iyisidir. Faz sayılarına göre elektrotlar, iki fazlı, üç fazlı, dört fazlı ve tek fazlı olarak dört sınıfa ayrılabilir. Şimdi bunları sırayla görelim.

A. İki Fazlı Elektrotlar. Bu tür elektrotlar, bir metalin (veya ametalin) iyonlarını içeren bir çözelti ile bu çözeltiye değmekte olan



ŞEKİL 6.3 İki fazlı elektrot örnekleri.


metalden (veya ametalden) oluşmaktadır. Bu sınıfa giren elektrotlar, ayrıca, *metal elektrotlar* ve *ametal elektrotlar* olarak iki alt sınıfta toplanabilir. Bu alt sınıflar da, istenirse, *katı metal elektrotlar*, *sıvı metal elektrotlar*, *katı ametal elektrotlar*, *sıvı ametal elektrotlar*, *gaz ametal elektrotlar* gibi daha alt sınıflara da ayrılabilir.

Örneğin, gümüş nitrat çözeltisine, bir gümüş levha (veya gümüş bir tel) daldırılırsa, *katı metal fazlı bir metal elektrot* (gümüş elektrot) elde edilir (Şekil 6.3a). Veya, bir tüpün dibine biraz brom, üzerine de bromür iyonları içeren bir çözelti konursa, *sıvı ametal fazlı bir ametal elektrot* (brom elektrot) elde edilir (Şekil 6.3c). Aynı biçimde sıvı metal elektrotlar (örneğin civa elektrot) da yapılabilir. Kuşkusuz, sıvı elektronik faz içeren bu çeşit elektrotlarda, elektrik bağlantısını sağlamak için, sıvı metal (veya ametal) faza bir *soy metal* (örneğin platin) daldırmak gerekir. Bu soy metalin elektrik bağlantısını sağlamaktan başka bir işlevi yoktur. Elektrotta meydana gelen tepkimeye de katılmaz.

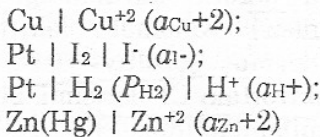
Elektrotlarda kullanılan ametaller katı veya sıvı olabildiği gibi gaz da olabilir (örneğin, hidrojen, klor, vb). Bir gaza biçim vermek olanağı bulunmadığına göre, böyle elektrotlar değişik bir yöntemle oluşturulur. Gaza karşı tersinir iyonları içeren çözeltiye bir soy metal daldırılır, bu metalin üzerine gaz gönderilir. Gazın bir kısmını soğuran metal adeta gazdan yapılmış bir çubuk haline gelir (Şekil 6.3b). Soy metal olarak çoğunlukla platin [çok kere, yüzeyinin pürüzlü olması için platinle (platin siyahıyla) kaplanmış

platin (platinlenmiş platin)] kullanılır. Böyle bir platin çubuk (veya levha) üzerinde çok fazla gaz tutarak çözeltideki iyonların gazla etkileşmesini kolaylaştırır.

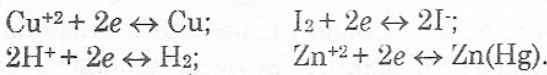
Gerek arı metal elektrotlarda, gerekse katı ve sıvı arı ametal elektrotlarda, değiştirilebilecek tek şey çözeltideki iyonların derişimidir. Oysa, gaz ametal elektrotlarda iyon derişiminin yanı sıra gazın basıncı (dolayısıyla ametalin derişimi) da değiştirilebilir. Metal elektrotlar için de böyle bir olanak vardır. Cıva ile amalgam yapılarak metalik fazın derişimi değiştirilebilir. Bu tür metal elektrotlara amalgam elektrotlar da deniyor (Şekil 6.3ç). Öyleyse, elektrotları ifade ederken, değiştirilebilen bu niceliklerin büyüklüğünü de belirtmek gerekir.

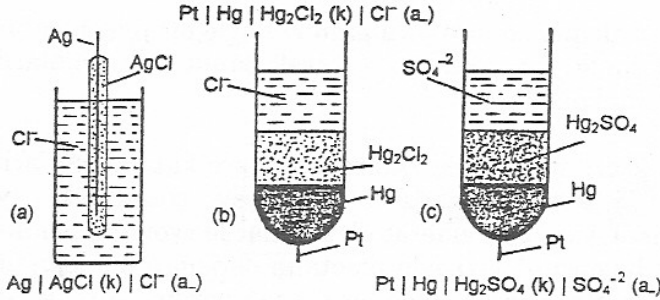
 Bir elektrodu şema halinde ifade ederken, önce metalin veya ametalin (elektronik fazın) cinsi belirtilir. Sonra dikine bir çizgi çizilir. Bu çizgi fazları ayıran ara yüzü temsil etmektedir. Sonra da elektrolitik fazda bulunan tersinir iyon belirtilir. İyonun etkinliği (veya derişimi) parantez içinde iyon simgesinin yanına yazılır. Ametal gaz halinde ise gazın basıncının, amalgam elektrotlarda da metal derişiminin belirtilmesi gerekir.

Metal ve ametal elektrotların ara yüzünde oluşan tepkimeleri genel olarak şöyle gösterebiliriz: $M^+ + e \leftrightarrow M$ ve $A + e \leftrightarrow A^-$. Amalgam elektrotlardaki tepkimeler de benzer şekilde yazılır: $M^+ + e \leftrightarrow M(Hg)$. Tepkimelerin yazılışında kural olarak, indirgenen birim ve elektron sol yana, indirgenmiş birim ise sağ yana yazılır. Buna göre,



elektrotlarında oluşan tepkimeler şöyle yazılacaktır:





ŞEKİL 6.4 Çok kullanılan üç fazlı elektrotlar.

Elektrot şemalarında görülen Pt, tepkime bağıntısına yazılmaz. Çünkü tepkimeye girmemektedir. Görevi yalnızca elektriksel bağlantıyı sağlamaktır.

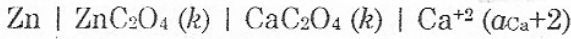
B. Üç Fazlı Elektrotlar Yaygın olarak kullanılan bu tür elektrotlarda bir metal ϕ metalin az çözünen bir tuzuna, bu tuz ise tuzun anyonunu içeren bir çözeltiye değmektedir. Demek ki, bu tür elektrotlar ikisi katı biri sıvı olan üç faz içermektedir. Örneğin, metalik gümüş kullanarak üç fazlı bir elektrot yapalım. Az çözünen tuz olarak AgCl'i alabiliriz. AgCl'ye değecek çözeltide ise Cl⁻ iyonları bulunmalıdır. Öyleyse, bir gümüş teli AgCl ile kaplayıp HCl çözeltisine daldırarak, Ag-AgCl elektrot (gümüş-gümüş klorür elektrot) denilen üç fazlı elektrotu elde edebiliriz (Şekil 6.4a).

Cok kullanılan başka bir üç fazlı elektrot da, kalomel elektrot denilen Hg-Hg₂Cl₂ elektrotudur (Şekil 6.4b). (Şemada dördüncü faz olarak görülmekte olan Pt, yalnızca elektriksel bağlantıyı sağladığı ve elektrot tepkimesine herhangi bir suretle katılmadığı için elektrotun faz sayısına dahil edilmez.) Kalomel elektrotun kullanılması kolaydır. KCl çözeltisi doymuş çözeltisi, kalomel elektrot söz konusu olur. Bu elektrottaki Cl⁻ derişimi, belirli bir sıcaklıkta sabit kalacaktır. Çok kullanılan diğer bir üç fazlı elektrot da cıva-cıva(I) sülfat elektrotudur (Şekil 6.4c).

Üç fazlı elektrotlarda, metal ile az çözünen tuz arasında, $M^+ + e \leftrightarrow M$ tepkimesi olur. Az çözünen tuz ile çözelti arasında ise, $MA(k) \leftrightarrow M^+ + A^-$ tepkimesi olacaktır. Böylece, toplam olarak,

$MA(k) + e \leftrightarrow M + A^-$ tepkimesi meydana gelmiş olur. Görüldüğü gibi, üç fazlı metal-tuz elektrotlarda oluşan tepkimenin dengesi çözeltideki *anyonun derişimine* bağlıdır. Oysa, iki fazlı metal elektrotlarda *katyonun derişimine* bağlıdır.

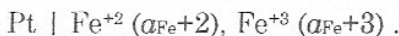
C. Dört Fazlı Elektrotlar. Bu tür elektrotlarda, bir metal, o metalin az çözünen bir tuzuna; bu tuz, birinci tuzun anyonunu ve çözeltide bulunması istenen katyonu içeren ikinci bir az çözünen tuza; bu ikinci tuz ise çözeltiye değmektedir. Böylece elektrotta üçü katı biri sıvı olmak üzere dört faz bulunur. Bu elektrotlar, özellikle, metal elektrotların kullanılamayacağı durumlarda işe yarar. Örneğin, bir çözeltideki kalsiyum iyonlarıyla tersinir olan bir metal elektrot yapmak olanağı yoktur. Çünkü etkin bir metal olan kalsiyum sulu çözeltide metalik halde kalamaz. Bu durumda,



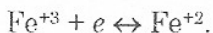
gibi dört fazlı bir elektrot kullanılabilir. Çözeltideki kalsiyum iyonları kalsiyum okzalat fazıyla dengededir. Kalsiyum okzalat fazı çinko okzalat fazıyla dengededir. Çinko okzalat fazı da metalik çinko ile dengededir. Böylece bu elektrotun potansiyeli yalnızca çözeltideki kalsiyum iyonlarının etkinliğine bağlı olur.

Ç. Tek Fazlı Elektrotlar. Bu tür elektrotlar çeşitli kaynaklarda *yükseltgenme-indirgenme elektrotları (redoks elektrotları)* olarak da sınıflandırılıyor. Ama, gerçekte, yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri her tür elektrotta olmaktadır. Yani bu özeliğe dayanarak bir sınıflandırma yapmak anlamsızdır. Bu elektrotların diğer türlerden farkı, yükseltgenmiş ve indirgenmiş birimlerin ikisinin de aynı faz içinde bulunmasıdır. Bu nedenle, bunlara tek fazlı elektrot denmesi daha uygundur.

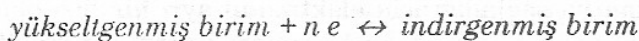
Tek fazlı elektrotlar, farklı yükseltgenme basamağında birimler içeren çözeltiye bir soy metalin daldırılmasıyla oluşturulur. (Soy metal tepkimeye katılmadığı ve yalnızca elektriksel bağlantıyı sağladığı için elektrodun ayrı bir fazı olarak düşünülemez.) Örneğin, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları içeren bir çözeltiye platin tel daldırılırsa tek fazlı bir elektrot elde edilir:



Bu elektrottaki tepkime, çözelti fazındaki birimler arasında olur:



Kuşkusuz, tepkimeye katılan birimlerin iyon halinde bulunması zorunlu değildir. Zorunlu olan, iki birimin yükseltgenme basamaklarının farklı olmasıdır. Örneğin, organik bir bileşik olan kinon (Q) ile kinonun indirgenmiş hali olan hidrokinon (H_2Q) aynı çözeltide bulunuyorken çözeltiye platin bir tel daldırılırsa yine tek fazlı bir elektrot elde edilir. Çünkü kinon ile hidrokinon arasında şöyle bir yükseltgenme-indirgenme tepkimesi olur: $\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2\text{Q}$. Eşit miktarda kinon ile hidrokinonun birleşmesiyle *kinhidron* denilen değişik görünümlü yeni bir madde oluşur. Bu madde suda çözülürse, kısmen, kinon ile hidrokinona (eşit miktarlarda) ayrışır. Öyleyse, kinon-hidrokinon elektrot yapmak için, suya biraz kinhidron atarak doymuş çözelti elde etmek (kinhidron suda az çözünür) ve bu çözeltiye bir platin tel daldırmak yetiyecektir. Kinonla hidrokinon arasındaki yükseltgenme-indirgenme tepkimesine H^+ iyonları da katıldığına göre, çözeltideki H^+ iyonu derişimi elektrot potansiyelini etkileyecektir. Öyleyse, elektrot şemasını yazarken H^+ iyonu etkinliğini (veya derişimini) de belirtmek gerekir. Çözelti kinhidronla doymuş bulunduğuna, ayrıca, kinon ve hidrokinon derişimleri eşit olduğuna göre, onları ayrıca belirtmek gerekmez. Dolayısıyla, bu elektrotun şeması, $\text{Pt} \mid \text{H}_2\text{Q}, \text{Q}, \text{H}^+ (a_{\text{H}^+})$ şeklinde yazılır. Hidrokinon zayıf da olsa bir asittir. Bu nedenle bazik çözeltilerde kinhidron elektrot kullanılamaz. Kuvvetli yükseltgen veya indirgen ortamlarda da kullanılmamalıdır. Bunun dışında, H^+ iyonu derişimiyle ilgili durumlarda her zaman hidrojen elektrot yerine kullanılabilir. Daha birçok tek fazlı elektrot yapılabilir: $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{+2} (a_{\text{Sn}^{+2}}), \text{Sn}^{+4} (a_{\text{Sn}^{+4}}); \text{Pt} \mid \text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} (a_{-3}), \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} (a_{-4}); \text{Pt} \mid \text{MnO}_4^- (a_{-1}), \text{Mn}^{+2} (a_{+2})$ vb. Bütün elektrotlardaki tepkimeler gibi, bu elektrotların elektrot tepkimeleri de,

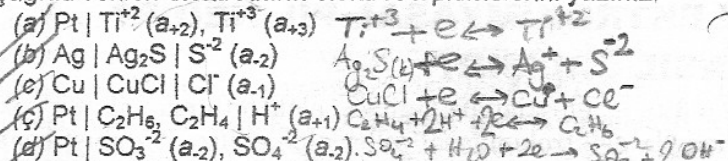


bağıntısına uygun olarak yazılmalıdır.

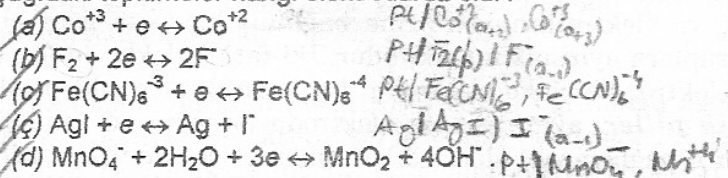
SORULAR-SORUNLAR 6.3

- 1 Elektrokimyasal pil ne demektir? Yarı pil ne demektir?
- 2 Elektrotlar içerdikleri faz sayısına göre nasıl sınıflandırılır?
- 3 İki fazlı elektrotlar kaç çeşittir? Açıklayınız, örnekleyiniz.
- 4 Üç fazlı elektrotları açıklayınız, örnekleyiniz.
- 5 Dört fazlı elektrotlar niçin gereklidir? Açıklayınız, örnekleyiniz.
- 6 Tek fazlı elektrotları açıklayınız, örnekleyiniz.
- 7 Elektrot tepkimelerinin genel yazılış biçimi nasıldır? Açıklayınız, örnekleyiniz.

- 8 Aşağıda verilen elektrotların elektrot tepkimelerini yazınız.



- 9 Aşağıdaki tepkimeler hangi elektrotlarda olur?

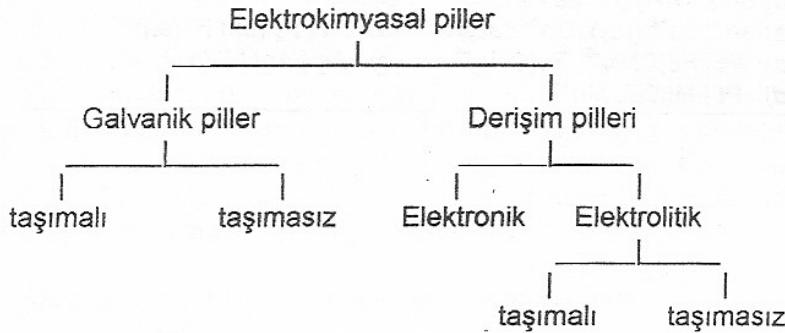
**SORUNLARIN YANITLARI**

- 8 (a) $Ti^{+3} + e \leftrightarrow Ti^{+2}$ (b) $Ag_2S (k) + e \leftrightarrow Ag + S^{2-}$
 (c) $CuCl (k) + e \leftrightarrow Cu + Cl^{-}$ (d) $C_2H_4 + 2H^{+} + 2e \leftrightarrow C_2H_6$
 (e) $SO_3^{2-} + H_2O + 2e \leftrightarrow SO_4^{2-} + 2OH^{-}$
- 9 (a) $Pt | Co^{+2} (a_{+2}), Co^{+3} (a_{+3})$ (b) $Pt | F_2 (g) | F^{-} (a_{-1})$
 (c) $Pt | Fe(CN)_6^{-3}, Fe(CN)_6^{-4}$ (d) $Ag | AgI | I^{-} (a_{-1})$
 (e) $Pt | MnO_4^{-}, Mn^{+4}$

Elektrokimyasal Piller

7.1 ELEKTROKİMYASAL PİL NEDİR? NASIL ÇALIŞIR?

Kesim 6.3'te belirttiğimiz gibi, elektrotların ikiye ikiye bağlanmasıyla elektrokimyasal piller elde edilir. Pili oluşturmada kullanılan elektrotların farklı türden (Kesim 7.6) veya aynı türden oluşuna, ve elektrotların birbirine bağlanış biçimine göre pilleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür. İki farklı elektrodu (örneğin gümüş elektrot ile çinko elektrodu) bağlayarak elde edilen pillere **galvanik piller**, aynı çeşit iki elektrodu (örneğin iki tane çinko elektrodu) bağlayarak elde edilen pillere ise **derişim pilleri** deniyor. Derişim pilleri, ayrıca, **elektronik derişim pilleri** ve **elektrolitik derişim pilleri** olarak iki alt gruba ayrılır. Hem galvanik piller, hem de elektrolitik derişim pilleri, elektrotlarının bağlanış yöntemine göre, **taşımali** veya **taşımaz** olarak ikiye kümeye ayrılır:



Taşımali pillerde, elektrot çözeltilerinin arasında bir difüzyon gerilimi oluşur (Kesim 7.6 ve 7.7). Taşımaz pillerde

ise bu gerilim yoktur. Bu kesimde galvanik piller üzerinde duracağız. Derişim pillerini Kesim 7.6'da inceleyeceğiz.

Bütün elektrokimyasal pillerde, bir elektrotta yükseltgenme öbüründe indirgenme olur. Kendiliğinden olan bu tepkimelerin sonunda dış devrede bir elektron akımı meydana gelir. Hangi elektrotta yükseltgenme, hangisinde indirgenme olur? Bu, doğrudan doğruya elektrotların üzerindeki yük birikimlerine (elektrot potansiyellerine) bağlıdır. Hangi elektrotta daha çok eksi yük varsa, pildeki yük dengesini sağlamak için, elektronlar oradan öbür elektroda gider. Ama, yeni gelen bu elektronlar oranın yük dengesini bozar ve bunun sonucu olarak o ara yüzde fazla elektronları harcayacak bir tepkime (bir indirgenme tepkimesi) olur. Bu arada, elektronları gönderen elektrottaki yük dengesi de bozulmuş olacaktır. Dolayısıyla, o elektrotta eksilen elektrotları yeniden sağlayacak yönde bir tepkime (yükseltgenme tepkimesi) meydana gelir.

Tek başına duran bir elektrotta denge kurulduğu zaman ara yüzde ne kadar çok elektron varsa (yani, elektrot potansiyeli ne kadar eksi ise), elektrodun yükseltgenme eğilimi o kadar büyük olacak demektir. Tersine, ara yüzdeki eksi yüklerin az oluşu (yani, elektrot potansiyelinin artılığı) indirgenme eğiliminin arttığını gösterir. Demek ki, elektrot potansiyeli elektrottaki indirgenme eğiliminin bir ölçüsüdür. Elektrot potansiyellerinin bağlı değerlerini ve işaretlerini belirleyip sıralayarak bir çizelge oluşturabiliriz (bunun nasıl yapıldığını Kesim 7.5'te göreceğiz). Bu çizelgedeki değerlere bakarak, bir pilin elektrotlarında hangi tepkimelerin olacağını kolayca kestirebiliriz. *Elektrot potansiyeli büyük olan elektrotta indirgenme, öbüründe yükseltgenme tepkimesi meydana gelir. İndirgenme tepkimesinin olduğu elektrota **katot**, yükseltgenme olan elektrota **anot** denir.*

Bir pildeki pil tepkimesinin (elektrot tepkimelerinin toplamının) kendiliğinden olup olmayacağını tepkimenin serbest enerji değişimine bakarak söyleyebiliriz. Serbest enerji değişimi eksi ise tepkime kendiliğinden olur; artı ise kendiliğinden olmaz. Serbest enerji değişiminin eksi olduğu durumda kendiliğinden olan

tepkime ters tepkimedir.

Pilleri şema halinde yazarken, kural olarak, yükseltgenme olan elektrodu (elektrot potansiyeli küçük olan elektrodu), yani anodu, daima sol yana yazmalıyız. Böyle yazılmış bir pilde elektronların dış devrede soldan sağa doğru gidecekleri ve sağdaki elektrotta (katotta) indirgenmeye neden olacakları açıktır.

Bir pilin gerilimi (elektrot potansiyellerinin farkı), büyük olan elektrot potansiyelinden (sağdaki elektrodun, yani katodun potansiyelinden) anodunkini çıkararak bulunur:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_K - \varepsilon_A = \varepsilon_{\text{sağ}} - \varepsilon_{\text{sol}} . \quad (7.1)$$

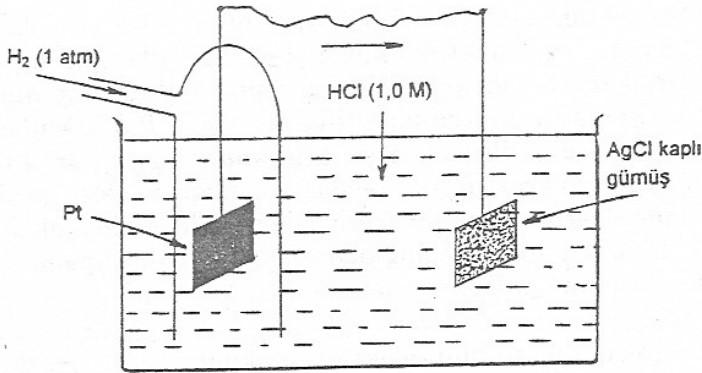
(Taşımalı pillerde bu bağıntı geçerli olmayabilir. Birbirine değen sıvıların ara yüzünde oluşan difüzyon gerilimi (Kesim 7.7) da yi de hesaba katarak,

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_K - \varepsilon_A + \varepsilon_i$$

bağıntısını kullanmak gerekebilir. Difüzyon gerilimi küçükse (7.1) bağıntısının kullanılabileceği açıktır.)

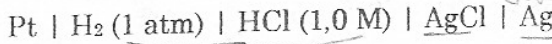
Pil doğru yazılmışsa (yani katot olarak sağa yazılan elektrot gerçekten indirgenme olan elektrotsa) (7.1) bağıntısından hesaplanan gerilimin işareti artı olur. Bu durumda, Kesim 7.6'da göreceğimiz gibi, serbest enerji değişimi ΔG eksi olacaktır. (Serbest enerji değişiminin eksi olması tepkimenin kendiliğinden yürüyeceğini gösterir.) Eğer pil şeması ters yazılmışsa, (7.1) bağıntısına göre hesaplanan gerilimin işareti eksi çıkar. Buna bakarak tepkimenin kendiliğinden yürümeyeceği, ters tepkimenin kendiliğinden olacağı, pil şemasının ters yazılmış olduğu anlaşılır.

Bu söylediklerimizi, $\text{Pt} | \text{H}_2 (p) | \text{H}^+(a)$ ve $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-(a)$ elektrotlarından oluşturulmuş olan elektrokimyasal pile uygulayalım (Şekil 7.1'e bakınız). (İki elektrodunun çözeltileri ortak olan bu tür galvanik pillere **taşınasız galvanik pil** denir. Böyle pillerde elektrodun biri çözeltilerin anyonuna, öbürü ise



ŞEKİL 7.1 Bir hidrojen elektrotla Ag-AgCl elektrottan oluşturulmuş olan pilde, sol yandaki elektrotta indirgenme olur ve elektronlar dış devrede sağa doğru hareket eder.

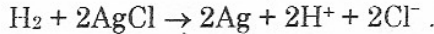
katyonuna göre tersinirdir. Elektrotların çözeltileri farklı ise ve iki çözelti birbirine değişorsa **taşımali galvanik pil** söz konusu olur.) Şekil 7.1'deki pil kendiliğinden çalışırken, deneyler, hidrojen elektrotta yükseltgenme, Ag-AgCl elektrotta ise indirgenme olduğunu göstermiştir. Yani, hidrojen elektrot anot, Ag-AgCl elektrot katot işlevi yapmaktadır. Öyleyse, bu pilin şemasını,



biçiminde yazmalıyız. Bu örnekte, iki elektrodun elektrolitik fazları aynı olduğu için, metalik fazlar Şekil 7.1'de aynı çözeltiye daldırılmıştır. Bu nedenle de, pil şemasında iki elektrodun elektrolitik fazlarının arasına bir faz sınırı çizilmemiştir. İki elektrodun çözeltilerinin farklı olması durumunda, eğer bu çözeltiler gözenekli bir çeperle ayrılmış iseler, pilin şemasını yazarken, çözeltilerin arasına dik bir çizgi (faz sınırı) çizmek gerekir. Eğer çözeltiler birbirine bir tuz köprüsü (anyonunun ve katyonunun taşıma sayıları eşit olan bir tuzun çözeltisiyle doldurulmuş U biçimli bir cam boru) ile bağlansa iki elektrot arasına yan yana iki dik çizgi çizmek gerekir. Çizgilerden birisi birinci elektrodun çözeltisiyle tuz köprüsündeki çözeltinin arasındaki faz sınırını, ikincisi ise tuz köprüsündeki çözeltiyle ikinci elektrodun çözeltisi arasındaki faz sınırını temsil etmektedir.

Deneylerle, Şekil 7.1'deki pilin sol elektrodunda yükseltgenme, sağ elektrodunda indirgenme olduğu saptanırken, iki elektrot arasındaki potansiyel farkının (pil geriliminin) değeri de potansiyometre ile ölçülmüş (Kesim 7.5) ve 0,2 V kadar olduğu görülmüştür. Bu gerilimin işareti artı mıdır, eksi midir? Pil şeması kurala uygun olarak (anot sağda) yazıldığına göre gerilim artı alınmalıdır. Gerilim artı ise serbest enerji değişimi eksi olur ve pildeki tepkimenin, kendiliğinden, solda yükseltgenme olacak biçimde yürüdüğü anlaşılır.

Hidrojen elektrodun elektrot tepkimesi, $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$ bağıntısıyla gösterilen tepkimedir. Bu tepkime iki yönlüdür. Koşullara göre ikisi de olabilir. Örneğimizde meydana gelen tepkime yükseltgenme tepkimesidir. İkinci elektrodun indirgenme eğilimi daha büyük olduğu için hidrojen elektrotta yükseltgenme olmaktadır. Öyleyse, hidrojen elektrotta kendiliğinden olan tepkimenin denklemini, $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ şeklinde yazmalıyız. Sağdaki elektrotta ise kendiliğinden indirgenme tepkimesi olacaktır: $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$. Pil tepkimesinin denklemini, bu iki elektrodun (yarı pillerin) tepkime denklemlerini elektron sayılarını denkleştirip toplayarak yazabiliriz:



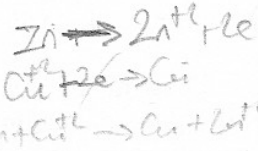
Pil tepkimesinde, 1 mol hidrojen tepkimeye girerken devreden 2 mol elektron (2 F) geçeceği açıkça görülüyor. Ayrıca, deneyde, pilin uçları arasında (elektrotlar arasında) 0,2 V'luk bir potansiyel farkı (gerilim) ölçülmüştür. 2F kadar elektrik yükü (2×96487 C) bu gerilimden geçerken, $W = Q\Delta\epsilon = 2 \times 96487 \times 0,2 = 40$ kJ kadar bir iş yapılır. Yani pil 1 mol hidrojeni harcarken dışarıya bu kadar bir enerji vermektedir.

Elektronları dış devrede anottan katoda doğru sürükleyen kuvvet, anot ve katot ara yüzleri arasındaki potansiyel farkıyla orantılıdır. Bu potansiyel farkı (pil gerilimi) ne kadar büyükse dış devreden geçen elektronlar o kadar büyük bir enerji kazanır ve o kadar fazla iş yapılmış olur. Her pilin pil gerilimi farklıdır. Yani pil gerilimi pile özgü bir niceliktir. Pil gerilimi, pilin bir tek elektrik

yüküne (tek bir elektrona) verebildiği enerjiyi gösterir. Eskiden, bu enerji, enerjiyle orantılı olan ve elektronu sürüklediği varsayılan kuvvet ile karıştırılmış ve şimdi pil gerilimi olarak adlandırdığımız nicelik o zaman **elektromotor kuvvet** olarak adlandırılmıştır. Oysa, gerilimin kuvvet değil enerji boyutunda olduğunu ve volt ile ölçüldüğünü gördük (Kesim 2.4). Bu nedenle, çeşitli kitaplarda görülebilecek elektromotor kuvvet teriminin yanlış olduğu bilinmeli, çok gerekiyorsa bunu ancak **emk** biçiminde yazıp okuyarak, birim yüke verilen enerjiyi anlatan bir simge olarak kullanmalı ve kesinlikle elektromotor kuvvet diye okumamalıdır.

SORULAR-SORUNLAR 7.1

- 1 Elektrokimyasal pil nedir? Nasıl çalışır?
- 2 Elektrot potansiyelleri neyin ölçüsüdür?
- 3 Anot ve katot neye denir?
- 4 Bir tepkimenin pilde kendiliğinden olup olmayacağı nasıl anlaşılır? Açıklayınız.
- 5 Pil gerilimi nedir? Nasıl hesaplanır? İşareti nasıldır?
- 6 Pil şeması nedir? Nasıl yazılır?
- 7 Pil tepkimesi nedir? Nasıl yazılır? Tepkime sırasında yapılan iş neye bağlıdır? Bu işin pil gerilimiyle ilgisi var mıdır?
- 8 Pil gerilimi nedir? Elektromotor kuvvet ne demektir? Tartışınız.
- 9 $\text{Zn} | \text{Zn}^{+2} (a = 1) || \text{Cu}^{+2} (a = 1) | \text{Cu}$ pilinde (Daniel pilinde), tepkimeye giren her mol Zn için kuramsal olarak ne kadar enerji elde edilebilir? (Daniel pilinin 25°C 'deki gerilimi $1,1 \text{ V}$ dur.)



SORUNLARIN YANITLARI

9 212 kJ.

$$\Delta F = 2 \times 96487 \times 1,1$$

7.2 PİL GERİLİMİ NASIL BELİRLENİR?

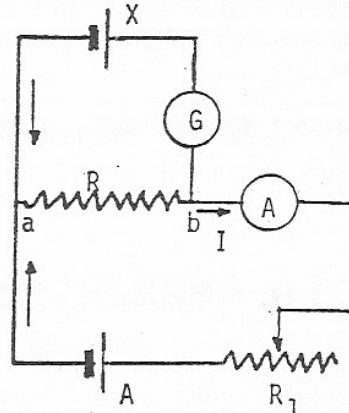
Pil gerilimini, yani dengeye erişmiş bir pilin iki elektrodu arasındaki potansiyel farkını ölçmek için voltmetreden yararlanamayız. Çünkü, voltmetrenin çalışması için içinden az da olsa bir akım geçmesi gerekir. Akım geçince de elektrotların ara

yüzlerindeki yük dengesi bozulur. Dengenin kurulması zaman alacağı için, akım geçtiği sürece dengenin yeniden kurulması mümkün olmaz. Böylece, voltmetrenin gösterdiği değer, *denge halindeki potansiyel farkı* (pil gerilimi) değil, biraz daha küçük bir değerde (geçen akımın şiddetine bağlı olarak) herhangi bir potansiyel farkı olur. Öyleyse, iki elektrot arasındaki potansiyel farkını devreden akım geçirmeden ölçmenin yolunu bulmalıyız.

J. Poggendorf (1841) tarafından düşünülen bir yönteme göre, gerilimi ölçülecek pil, ayarlanabilen ters bir dış gerilim ile karşılaştırılır. Karşılaştırılan iki gerilim birbirine tam eşit olunca devreden akım geçmeyecektir. Bu andaki dış gerilimin değeri bilinebilirse, pil gerilimi de bulunmuş olur.

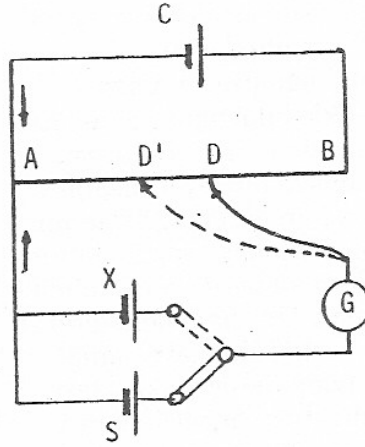
Poggendorf yönteminde kullanılan devrenin şeması Şekil 7.2'de gösterilmiştir. Gerilimi belirlenmek istenen X pili bir A piliyle karşılaştırılmaktadır. A pilinin *a* ve *b* noktaları arasına uyguladığı potansiyel farkı $\Delta\epsilon = IR$ kadardır. Bu potansiyel farkı, ayarlanabilen R_1 direncini değiştirerek (dolayısıyla I akım şiddetini değiştirerek) büyütülüp küçültülebilir. Deneyde R_1 direnci ayarlanarak G galvanometresinden akım geçmemesi sağlanır. Bu sağlanınca, X ve A pillerinin *a* ve *b* noktaları arasında sağlayabildiği potansiyel farkları eşit (fakat zıt işaretli) olacaktır. Akım şiddetini ölçebildiğimize (akım şiddeti A ampermetresinin yerine bir kulometre konularak da belirlenebilir) ve R direncini bildiğimize göre, *a* ve *b* noktaları arasındaki potansiyel farkını ve dolayısıyla X pilinin gerilimini hesaplayabiliriz.

Pil geriliminin Poggendorf yöntemiyle ölçülmesi oldukça zor bir işlemdir. Bu nedenle, laboratuarlarda genellikle biraz değişik bir yöntem uygulanır.



ŞEKİL 7.2 Poggendorf yönteminde kullanılan düzeneğin şeması.

Gerilimi ölçülecek pil, gerilimi çok incelikle bilinen standart bir pille karşılaştırılır (Du Bois-Raymond ve Clark yöntemi). Bu yöntemde kullanılan düzenek Şekil 7.3'teki gibidir. Devredeki AB teli, kalınlığı her yerinde aynı olan, oldukça büyük dirençli bir teldir. D sürgüsü bu tele değerek kaydırılabilir. Telin altına, sürgünün yerini (AD uzunluğunu) belirlemeye olanak sağlayan bir ölçek yerleştirilmiştir.



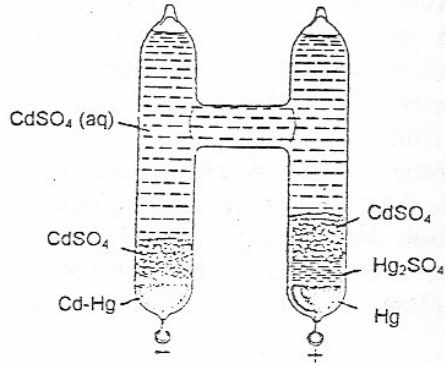
ŞEKİL 7.3 Pil geriliminin, standart pille karşılaştırarak belirlenmesi.

Deney yapılırken devreye önce standart S pili bağlanır. D sürgüsü galvanometreden akım geçmeyinceye kadar kaydırılır. Bu durumda, C üretcinin A ve D noktaları arasında uyguladığı gerilim, standart S pilinin uyguladığı ters gerilime eşit olmuştur. AD uzunluğu ölçülür. Sonra anahtar çevrilerek standart pilin yerine, gerilimi bilinmeyen X pili bağlanır. Sürgü yeniden kaydırılarak galvanometreden akım geçmemesi sağlanır. Bu sağlanınca, C üretcinin A ve D' noktaları arasında uyguladığı gerilim, X pilinin uyguladığı ters gerilime eşit olmuş demektir. AD' uzunluğu da ölçülür.

Birinci denge kurulduğunda, S ve C pillerinin A ve D noktaları arasında uyguladığı gerilim $I_{ABC} \times R_{AD}$ kadardır. İkinci denge halinde ise, X ve C pilleri, A ve D' noktaları arasında $I_{ABC} \times R_{AD'}$ kadar bir gerilim uygulamaktadır. Bunları oranlayarak ve AB telinin kalınlığı her yerinde aynı olduğuna göre R_{AD} ve $R_{AD'}$ 'nin AD ve AD' uzunluklarıyla doğru orantılı olacağını düşünerek,

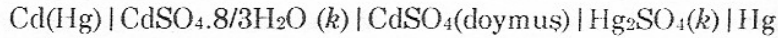
$$\frac{\Delta \varepsilon_X}{\Delta \varepsilon_S} = \frac{I_{ABC} R_{AD'}}{I_{ABC} R_{AD}} = \frac{R_{AD'}}{R_{AD}} \Rightarrow \Delta \varepsilon_X = \Delta \varepsilon_S \frac{AD'}{AD} \quad (7.2)$$

bağıntısını elde ederiz. AD ve AD' uzunluklarını ölçebildiğimize ve $\Delta\epsilon_s$ 'yi incelikle bildiğimize göre $\Delta\epsilon_x$ 'i hesaplayabiliriz. Bu hesap için başka bir şey (örneğin, C üreticinin gerilimi, AB telinin direnci) bilmeye gerek yoktur. Modern aletlerde sürgülü telin yerine denge halindeki direnci çok incelikle bilmeye olanak sağlayan direnç makaraları konmuştur. Pil gerilimi bu aletlerle büyük bir incelikle belirlenebilir.



ŞEKİL 7.4 Gerilim belirlemekte standart olarak kullanılan doymuş Weston pilinin yapısı.

Pil gerilimlerinin belirlenmesinde bütün dünyada kullanılan standart bir pil doymuş **Weston pili** denilen pildir (Şekil 7.4). Şeması,

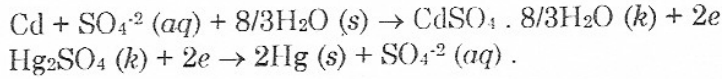


şeklinde olan bu pilin gerilimi tam olarak ve büyük bir incelikle bilinir. Bu gerilim uzun süre sabit kalır ve sıcaklıkla pek fazla değişmez. Ayrıca, gerilimin bir t sıcaklığında alacağı değer,

$$\Delta a = 1,017964 - 4,06 \times 10^{-5}(t-20) - 9,5 \times 10^{-7}(t-20)^2 + 10^{-8}(t-20)^3 \quad (7.3)$$

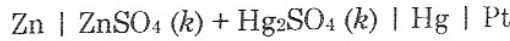
bağıntısından hesaplanabilir. Weston pilinin 20°C 'deki gerilimi 1,0180 V kadardır. (7.3) bağıntısı $0-40^\circ\text{C}$ aralığında geçerlidir. Sıcaklığın bu aralıkta her 1°C yükselmesi gerilimin 4×10^{-5} V kadar azalmasına neden olur. Uluslararası kurallara göre çeşitli ülkelerde yapılan standart Weston pillerinin gerilimleri arasındaki fark 0,00001 V'u geçmez.

Doymuş Weston pilinin elektrotlarında şu tepkimeler olur:



Standart pil olarak *doymamış* Weston pili de kullanılmaktadır. Bunun doymuş pilden farkı katı kadmiyum sülfat fazı içermemesidir. Bu pil 4°C sıcaklıkta doymuş pil olarak hazırlanır. Lâboratuvar sıcaklığında doymamış hale geçer. Çünkü, yeniden çözünerek doygunluğu sağlayacak katı kadmiyum sülfat içermez. Doymamış Weston pilinin gerilimi 1,0186 V'dur. Bunun sıcaklıkla değişimi doymuş Weston pilindekinden de küçüktür. Bu nedenle, oda sıcaklığı dolayında değişmediği kabul edilebilir.

Weston pillerinden başka,



şemasıyla gösterilen **Clark pili** de standart pil olarak kullanılmaktadır. Hangi standart pil kullanılırsa kullanılsın, pil geriliminin deney süresince sabit kalabilmesi için, pilden ancak çok kısa sürelerle akım alınmalıdır.

SORULAR 7.2

- 1 Bir pilin elektrotları arasındaki potansiyel farkı Poggendorf yöntemiyle nasıl belirlenir?
- 2 Du Bois-Raymond yöntemi nedir? Niçin tercih edilir? Nasıl uygulanır?
- 3 Standart pil ne demektir? Hangi piller standart olarak kullanılmaktadır? Açıklayarak anlatınız.

7.3 ELEKTROKİMYASAL PİLLERİN TERMODİNAMİĞİ

Her elektrokimyasal pilin termodinamik bir sistem olduğu kabul edilebilir ve dolayısıyla, pilin verebildiği elektriksel enerji pildeki tepkimelerde yapılan toplam W işine eşit alınabilir. Bir olaydaki yararlı W işi, olay tersinir olduğu takdirde en büyük değerdedir ve

o zaman sistemdeki serbest enerji değişimi $-\Delta G$ 'ye eşit olur:

$$-\Delta G = W.$$

Pillerdeki serbest enerji değişimi, elektrotlarda yer alan toplam elektrokimyasal değişiklikler (kimyasal tepkimeler, çözünme, derişim değişirme, faz değişirme gibi olaylar) sonunda ortaya çıkar. Pilin çalışması sırasında elektrotlarda bu olaylar olmakta ve bir iş yapılmaktadır. Bu arada, elektronlara pil gerilimine eşit bir enerji verilmektedir. (Dış devreye bağlı bir pilde, devreden geçen akım çok küçükse, yapılan işin tersinir olduğu varsayılabilir.) Her bir elektrona verilen enerji pil gerilimine eşit olduğuna ve devreden nF kadar elektrik yükü (elektron) geçtiğine göre, pilde yapılan toplam elektriksel iş $W = nF\Delta\epsilon$ kadar olacak ve dolayısıyla,

$$\Delta G = -nF\Delta\epsilon \quad (7.4)$$

yazılabilecektir. Bu denklem, pildeki tepkimelerin serbest enerji değişimini pil gerilimine bağlayan çok önemli bir bağıntıdır. Tepkimelerin serbest enerji değişimini biliyorsak pil gerilimini hesaplayabiliriz. Ya da, pil gerilimini deneyle belirleyerek pildeki toplam olayların serbest enerji değişimini bulabiliriz.

Kendiliğinden olan olayların serbest enerji değişimi eksi işaretlidir. Öyleyse, kendiliğinden çalışarak enerji vermekte olan pillerde de ΔG 'nin işareti eksi olacak ve dolayısıyla (7.4) bağıntısına göre $\Delta\epsilon$ artı işaret taşıyacaktır.

Serbest enerji değişimini sistemdeki entalpi değişimine bağlayan

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

Gibbs-Helmholtz eşitliğindeki ΔG yerine (7.4) bağıntısındaki değerini koyup düzenleyerek entalpi değişimini de pil gerilimine

bağlayabiliriz:

$$\Delta H = -nF \left[\Delta \varepsilon - T \left(\frac{\partial \Delta \varepsilon}{\partial T} \right)_P \right] \quad (7.5)$$

Bu bağıntıdan yararlanarak, $\Delta \varepsilon$ ve sabit basınçtaki sıcaklık katsayısı $(\partial \Delta \varepsilon / \partial T)$ bilindiğine göre, pilde oluşan tepkimenin entalpi değişimi hesaplanabilir. Ayrıca, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ olduğuna göre, Gibbs-Helmholtz denkleminde soldaki ΔG yerine bu değeri koyup kısaltmaları yaparak ve sonra türevdeki ΔG yerine (7.4) bağıntısındaki karşılığını koyup düzenleyerek entropi değişimi de bulunabilir:

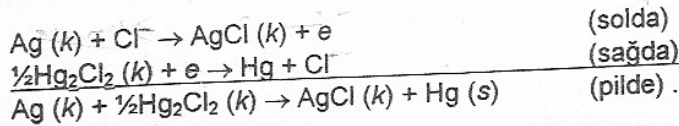
$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial \Delta \varepsilon}{\partial T} \right)_P \quad (7.6)$$

ÖRNEKLER

1. $\text{Ag} | \text{AgCl} (k) | \text{KCl} (a) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (k) | \text{Hg}$ pilinin 25°C 'deki gerilimi $0,0455 \text{ V}$, sıcaklık katsayısı ise $3,38 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ olarak veriliyor.

- (a) Pil tepkimesini yazınız.
(b) Bu tepkimenin entalpi değişimini bulunuz.
(c) Entropi değişimini hesaplayınız.

(a) Pil gerilimi artı işaretli olduğuna göre şema kurala uygun olarak yazılmış demektir. Yani soldaki elektrot anottur. Öyleyse orada yükseltgenme sağda ise indirgenme olacaktır.



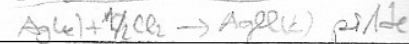
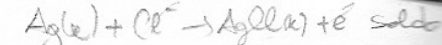
(b) (7.5) bağıntısından:

$$\Delta H = -1 \times 9,65 \times 10^4 (0,0455 - 298 \times 3,38 \times 10^{-4}) = 5,33 \times 10^3 \text{ J}.$$

(c) (7.6) bağıntısından: $\Delta S = 1 \times 9,65 \times 10^4 \times 3,38 \times 10^{-4} = 32,6 \text{ J/K}.$

$$-\Delta G = W$$

$$W = n F \Delta E = 1.9649 \times 10^4 \times 1.132$$



$$\Delta G = -109,2 \text{ kJ}$$

240

BÖLÜM 7 Elektrokimyasal Piller

2 Ag | AgCl (k) | HCl (a) | Cl₂ (P) | Pt pilinin 25°C'deki gerilimi 1,132 V, sıcaklık katsayısı ise -0,000477 V/K olarak verilmektedir.

(a) Pil tepkimesini yazınız.

(b) Bu tepkimenin serbest enerji değişimini hesaplayınız.

(c) Entalpi değişimini hesaplayınız.

(ç) Entropi değişimini hesaplayınız.

$$\Delta S = n F \frac{\Delta E}{T}$$

$$= \frac{1.9649 \times 10^4 \times (-0,000477)}{298}$$

(solda)

(sağda)

(pilde).

$$\Delta H = n F [\Delta E - T \left(\frac{\Delta E}{T} \right)]$$

$$= -1.9649 \times 10^4 [1,132 - 298 \times (-0,000477)]$$

$$= -123 \text{ kJ}$$

$$(b) \Delta G = -1 \times 9,649 \times 10^4 \times 1,132 = -109,2 \text{ kJ.}$$

(c) (7.5) bağıntısından:

$$\Delta H = -1 \times 9,649 \times 10^4 (1,132 + 298 \times 0,000477) = -123 \text{ kJ.}$$

$$(ç) (7.6) \text{ bağıntısından: } \Delta S = 1 \times 9,649 \times 10^4 (-0,000477) = -46,0 \text{ J/K.}$$

Termodinamik fonksiyonların pil geriliminden böylece hesaplanabilmesi oluşma ısılarının da doğrudan belirlenebilmesine olanak sağlar. Örneğin, Örnek 2'de sözü edilen pilde, AgCl'nin sabit basınç altında ve sonsuz küçük şiddette bir akım geçirilerek (yani sonsuz yavaşlıkta bir tepkimeyle) tersinir olarak oluşturulması olayında, $Q_{\text{tersinir}} = T \Delta S = 298(-46,0) = -13,7 \text{ kJ}$ olarak kolayca bulunabilir. Sabit basınç altındaki tersinmez tepkime için (gümüşle klor arasındaki etkileşimde) ise (7.5) bağıntısından $Q_{\text{tersinmez}} = \Delta H = -123 \text{ kJ}$ değeri yine kolayca bulunabilecektir. Q_{tersinir} , elektrokimyasal pilin çalışması sırasında yayılan ısı miktarıdır. Pili bir kalorimetreye yerleştirerek bu ısı miktarını doğrudan belirlemek mümkündür. Ama, pil tepkimesini sonsuz yavaşlıkta yürütemeyeceğimize göre, kalorimetrede belirlenen değerlere pek güvenilemez. Fakat yukarıdaki örneklerde görüldüğü gibi, farklı sıcaklıklardaki pil gerilimlerini belirleyerek $Q_{\text{tersinir}} = T \Delta S$ niceliğini hesaplamak hiç de zor olmamaktadır.

$Q_{\text{tersinmez}}$ ise, AgCl'nin standart oluşum entalpisidir. Bu değer ya çizelgelerden doğrudan bulunabilir, ya da Hess yasasını uygulayarak kalorimetrik ölçmelerle belirlenebilir. Kalorimetrik

yoldan bulunan değeri yukarda elektrokimyasal yoldan hesapladığımız değerle karşılaştırsak ikisinin birbirine çok iyi uyduğunu görürüz.

Elektrokimyasal pillerin gerilimini belirleyerek bu pillerde oluşan kimyasal tepkimelerin (veya bazı önemli fizikokimyasal olayların) termodinamik karakteristiklerini bulma yöntemi basit ve güvenilir bir yöntemdir. Kuşkusuz, bu yöntemi uygulayabilmek için, incelencek tepkimenin bir pilin içinde oluşturulabilmesi, yani iki ayrı elektrot tepkimesine bölünebilmesi gerekir.

SORULAR-SORUNLAR 7.3

- 1 Tersinir bir pildeki gerilim ile pil tepkimesinin serbest enerji değişimi arasında nasıl bir bağıntı vardır? Bağıntıyı çıkarınız.
- 2 Pil gerilimiyle pil tepkimesinin entalpisi ve pil gerilimiyle pil tepkimesinin entropisi arasındaki bağıntıları çıkarınız.
- 3 $\text{Pb} | \text{PbCl}_2 (k) | \text{KCl} (c) | \text{AgCl} (k) | \text{Ag}$ pilinin 25°C 'deki gerilimi $0,4900 \text{ V}$ 'dur. Sıcaklığın her 10°C artışına karşılık gerilim $1,86 \times 10^{-3} \text{ V}$ kadar azalmaktadır.
 - (a) Pil tepkimesini yazınız.
 - (b) Pil tepkimesinin entalpi değişimini bulunuz.
 - (c) Pil tepkimesinin entropi değişimini bulunuz.
- 4 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (k) | \text{ZnSO}_4 (c) | \text{Hg}_2\text{SO}_4 (k) | \text{Hg}$ pilinin 15°C 'deki gerilimi $1,4328 \text{ V}$, 20°C 'deki gerilimi ise $1,4268 \text{ V}$ olarak ölçülmüştür.
 - (a) Pil tepkimesini yazınız.
 - (b) 20°C 'deki entalpi değişimini hesaplayınız.
 - (c) Entropi değişimini bulunuz.

SORUNLARIN YANITLARI

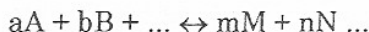
- 3 (b) -105 kJ ; (c) $35,9 \text{ J/der}$. 4 (b) -343 kJ ; (c) 232 J/der .

7.4 ELEKTROT POTANSİYELİNİN DERİŞİME BAĞLIĞI

Bir elektrotta oluşan denge potansiyeli ara yüzü oluşturan elektronik ve elektrolitik fazların cinsine bağlı olduğu gibi, fazların derişimlerine de bağlıdır. Elektrolitik fazın (çözeltilinin) derişiminin

değişmesi zaten her zaman görülebilen bir olaydır. Ama, elektronik fazın derişimi de değiştirilebilir. Örneğin, elektronik fazı oluşturan metal cıvayla amalgam yapılarak seyreltilebilir (derişimi değiştirilebilir). Elektronik fazı oluşturan gazın basıncı değiştirilerek derişimi değiştirilebilir, vb. Derişim değişmesi elektrotta oluşan denge potansiyelini etkiler. Acaba, belirli bir derişim değişimi için potansiyelin ne kadar değişeceğini hesaplayabilir miyiz?

Bir tepkimedeki serbest enerji değişimi tepkenlerin ve ürünlerin etkinliklerine bağlıdır. Termodinamikte,



gibi bir tepkimenin serbest enerji değişimi,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (7.7)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Buradaki ΔG^0 , tepkimeye katılan maddelerin standart halde olmaları durumundaki standart serbest enerji değişimini göstermektedir. Bağıntının sonundaki, denge sabitini andıran etkinlikler oranını Q simgesiyle gösterirsek, daha basit görünümlü bir denklem elde ederiz:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q. \Rightarrow \text{bağıntıyı } (-nF) \text{ bölerssek} \quad (7.8)$$

Nasıl elde ederiz?

Bir elektrokimyasal pilde meydana gelen tepkimenin serbest enerji değişimi nasıl (7.4) bağıntısıyla anlatılıyorsa, pil tepkimesinin *standart* serbest enerji değişimi de,

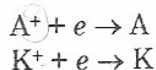
$$\Delta G^0 = -nF\Delta\epsilon^0 \quad (7.9)$$

bağıntısıyla anlatılabilir. Bu bağıntıdaki $\Delta\epsilon^0$, pilin standart gerilimini, yani maddeler standart halde olduğu takdirde oluşan gerilimi göstermektedir. (7.4) ve (7.9) eşitliklerini (7.8) bağıntısında yerine koyduktan sonra kısaltmaları yapıp, düzenleyerek,

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (7.10)$$

bağıntısını elde ederiz. **Nernst denklemi** olarak bilinen bu bağıntı, elektrokimyasal pillerin gerilimini pil tepkimesine katılan maddelerin etkinliğine bağlayan önemli bir bağıntıdır. Kuşkusuz, seyreltik çözeltiler söz konusu ise etkinlik yerine derişim de kullanılabilir.

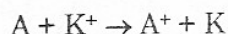
Pil tepkimesi anot ve katotta oluşan tepkimelerin toplamı olduğuna göre, Q 'yu Q_A ve Q_K bileşenlerine ayırarak, elektrot potansiyellerinin de derişimle nasıl değiştiğini gösteren bağıntıları elde edebiliriz. Örneğin, anotta ve katotta olan tepkimelerin ikisini de indirgenme tepkimesi halinde yazarak Q_A ve Q_K 'yi,



$$\begin{aligned} Q_A &= 1/a_{A^+} \\ Q_K &= 1/a_{K^+} \end{aligned}$$

$$Q = \frac{Q_K}{Q_A}$$

halinde gösterebiliriz. Pildeki toplam tepkimenin Q 'sü, bunların oranıdır:



$$Q = a_{A^+}/a_{K^+} = Q_K/Q_A.$$

Ayrıca, $\Delta \varepsilon = \varepsilon_K - \varepsilon_A$ olduğuna göre, (7.10) bağıntısını,

$$\varepsilon_K - \varepsilon_A = (\varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Q_K}{Q_A}$$

halinde yazabiliriz. Bu bağıntı, elektrot potansiyelleriyle ilgili olan,

$$\begin{aligned} \varepsilon_K &= \varepsilon_K^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_K \\ \varepsilon_A &= \varepsilon_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_A \end{aligned} \quad (7.11)$$

bağıntılarının farkıdır. (7.11) denklemleri katot ve anot

potansiyellerinin derişimle nasıl değiştiiğini göstermektedir. Elektrodun standart potansiyeli (ε^0) biliniyorsa, herhangi bir etkinlikteki (veya derişimdeki) elektrot potansiyeli (7.11) bağıntılarından hesaplanabilir. Bu bağıntılardaki Q 'lerin, söz konusu elektrot ister anot ister katot olsun, elektrot tepkimesini daima bir indirgenme tepkimesi halinde düşünerek yazılması gerektiği unutulmamalıdır.

(7.10) bağıntısıyla pil gerilimi, (7.11) bağıntlarıyla ise elektrot potansiyelleri hesaplanır. Sıcaklığın 25°C olduğu varsayılır ve ayrıca doğal logaritma ondalık logaritmaya çevrilirse, bu bağıntılar,

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q_{\text{pil}} \quad (7.12)$$

$$\varepsilon_{K(A)} = \varepsilon_{K(A)}^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q_{K(A)} \quad (7.13)$$

bağıntıları haline gelir. Sıcaklık 25°C 'den farklıysa, 0,05916 yerine, o sıcaklığa göre hesaplanmış sabiti koymak gerekir. Fakat, çoğunlukla, sabitin değişmesinden gelecek fark çok küçüktür. Bu nedenle, çok incelikli olması gerekmeyen hesaplar için, oda sıcaklığı dolayındaki sıcaklıklarda, (7.12) ve (7.13) bağıntıları, sıcaklık düzeltilmesi yapmadan kullanılabilir.

ÖRNEK

Pt | H_2 (1 atm) | H^+ ($a=10^{-4}$) || Ag^+ ($a=0,025$) | Ag pilinin gerilimini ve elektrot potansiyellerini bulunuz. ($\varepsilon_K^0 = 0,799 \text{ V}$; $\varepsilon_A^0 = 0 \text{ V}$).

Anotta: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e$

Katotta: $2\text{Ag}^+ + 2e \rightarrow 2\text{Ag}$

Pilde: $\text{H}_2 + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{Ag}$

$Q_A = 1/(a_{\text{H}^+})^2$

$Q_K = 1/(a_{\text{Ag}^+})^2$

$Q = (a_{\text{H}^+})^2 / (a_{\text{Ag}^+})^2$

$$\Delta\varepsilon^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0 = 0,799 - 0 = 0,799 \text{ V}$$

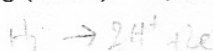
$$\Delta\varepsilon = 0,799 - (0,0592/2) \log (10^{-4}/0,025)^2 = 0,799 + 0,142 = 0,941 \text{ V}$$

$$\varepsilon_A = 0 - (0,0592/2) \log (1/10^{-8}) = -0,237 \text{ V}$$

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{Q_A}{Q_K}$$

$$= 0,799 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{10^{-8}}$$

$$= 0,941 \text{ V} //$$

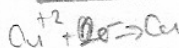


$$e_K = 0,799 - (0,0592/2) \log (1/0,025^2) = 0,704 \text{ V.}$$

Önce elektrot potansiyellerini bulup, pil gerilimini daha sonra,
 $\Delta e = 0,704 - (-0,237) = 0,941 \text{ V}$ olarak hesaplamak da mümkündür.

SORULAR-SORUNLAR 7.4

SOLAR



- 1 Elektrot potansiyeli nelere bağlıdır?
- 2 Bir elektrotta nelerin derişimi değiştirilebilir?
- 3 Nernst denklemi nasıl bir düşünceyle çıkarılmıştır?
- 4 Nernst denklemini elektrot potansiyelleri veya pil gerilimi için kullanırken nelere dikkat edilmelidir?
- 5 Q'yü belirlerken neye dikkat edilmelidir?
- 6 Bir Cu | Cu⁺² elektrodun çözeltisindeki bakır iyonu derişimi 0,0010 M'den 0,25 M'ye çıkarılınca elektrot potansiyeli ne kadar değişir? ($e^0 = 0,337 \text{ V}$).
- 7 Pt | Fe⁺² (0,1 M), Fe⁺³ (0,01 M) || Fe⁺² (0,002 M) | Fe pilinin gerilimini ve elektrot potansiyellerini bulunuz. ($e_K^0 = -0,440 \text{ V}$; $e_A^0 = 0,771 \text{ V}$).
- 8 Cd | Cd⁺² (0,01 M) || Cl⁻ (0,5 M) | Cl₂ (1 atm) | Pt pilinin gerilimini hesaplayınız. Pil tepkimesinin kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceğini tartışınız. ($e_K^0 = 1,360 \text{ V}$; $e_A^0 = -0,403 \text{ V}$).
- 9 Pt | Cu⁺ (10⁻⁵ M), Cu⁺² (0,1 M) || Cu⁺² (0,05 M) | Cu pilinin gerilimini hesaplayınız. Pil şemasının doğru yazılıp yazılmadığını tartışınız. ($e_K^0 = 0,337 \text{ V}$; $e_A^0 = 0,153 \text{ V}$).
- 10 Pt | Fe⁺², Fe⁺³ elektrodunun potansiyeli $e = 0,783 \text{ V}$ 'tur. $e^0 = 0,771 \text{ V}$ olduğuna göre, $a_{\text{Fe}^{+2}}/a_{\text{Fe}^{+3}}$ oranını hesaplayınız.
- 11 Pt | Hg₂⁺², Hg⁺² elektrodunun standart indirgenme potansiyeli $e^0 = 0,920 \text{ V}$ 'tur. İyon derişimleri değiştirilince $e = 0,943 \text{ V}$ oluyor. Çözeltideki iyonların etkinlik oranını hesaplayınız.
- 12 Pt | Ce⁺⁴, Ce⁺³ elektrodunda başlangıçta 0,10 M Ce⁺⁴ bulunmaktadır. Ce⁺⁴'ün %25'i indirgendiği zaman elektrodun potansiyeli ne kadar olur? (Standart elektrot potansiyeli 1,61 V'tur.)

SORUNLARIN YANITLARI

- | | |
|--------------------------------|------------|
| 6 0,071 V artar. | 10 0,627. |
| 7 0,712 V; -0,520 V; -1,232 V. | 11 0,167. |
| 8 1,840 V (yürür). | 12 1,64 V. |
| 9 -0,091 V (ters yazılmış). | |

e^{+2}

$$e = 0,337 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,001}$$

7.5 STANDART

ELEKTROT POTANSİYELLERİ

Bir elektrodun standart elektrot potansiyeli, tepkimeye giren maddelerin etkinliği 1 iken (gazlarda çoğunlukla 1 atm'lik basınç birim etkinliğe karşılıktır) elektrodun sahip olduğu elektron alma (veya verme) eğilimi olarak anamlandırılabilir. Elektron verme eğiliminin ölçüsü olan elektrot potansiyeli **yükseltgenme potansiyeli** olarak adlandırılır. Elektrot potansiyelinin elektron alma eğiliminin ölçüsü olduğu varsayılıyorsa, o zaman **indirgenme potansiyeli** olarak adlandırılır. Bunların ikisi de aynı sayısal değere sahiptir; fakat işaretleri terstir.

Tek bir elektrodun potansiyelini ölçmenin mümkün olmadığını söylemiştik. (Kesim 6.1'e bakınız.) Potansiyometre kullanarak ancak iki elektrottan yapılmış bir pilin elektrotlarındaki denge potansiyellerinin farkı (pil gerilimi; iki elektrodun potansiyellerinin cebirsel toplamı) belirlenebiliyordu. Deneyle belirlenebilen bu potansiyel farklarından tek tek elektrotların potansiyellerini bulabilmek için, herhangi bir elektrodun potansiyelini bilmek yeterlidir. Bu elektrodu kullanarak yapılan pillerin gerilimi belirlenerek, pildeki diğer elektrodun potansiyeli kolayca hesaplanabilir. Ama, gerçek elektrot potansiyeli bilinen hiç bir elektrot yoktur. Deneyle de, kuramsal olarak da herhangi bir elektrot potansiyelinin mutlak değerini bulmak olanağına sahip değiliz.

Bu çıkmazdan kurtulmak için, bir karşılaştırma elektrodu seçmek ve bunun elektrot potansiyelini keyfi bir değerle anlatmak yoluna gidilmiştir. Öbür bütün elektrotların potansiyeli bu keyfi değere bağlı olarak belirlenir. Böylece elde edilen elektrot potansiyellerinin gerçek mutlak değerler olmadıkları, ancak birer bağıl elektrot potansiyeli oldukları açıktır.

Karşılaştırma elektrodu olarak 1 atm basınçlı hidrojen gazı kullanılan ve çözeltisindeki hidrojen iyonu etkinliği 1 olan, 25°C'deki hidrojen elektrot seçilmiştir. Bu elektrodun standart potansiyelinin 0 V olduğu varsayılır.

Böyle bir dayanak sağlandıktan sonra, herhangi bir başka standart elektrot standart hidrojen elektrotla birleştirilerek bir pil yapılır ve bu pilin gerilimi ölçülür. İkinci elektrodun bağıl standart potansiyeli sayısal olarak bu gerilime eşittir [(7.1) bağıntısına bakınız]. İkinci elektrot katot ise, elektrot potansiyelinin işareti pil geriliminin işaretiyle aynıdır. İkinci elektrot anot ise potansiyelin işareti geriliminkinin tersidir. Yani, pil gerilimi artı ise (kendiliğinden olan tepkimelerde pil geriliminin artı olacağını biliyoruz) hidrojen elektrodun karşısında katot olan elektrodun potansiyeli artı, anot olan elektrodunki ise eksi olacaktır. Öyleyse, bu yolla belirlenen bağıl elektrot potansiyelleri, elektrodun indirgenme eğiliminin ölçüsü gibi düşünülebilir. Elektrodun indirgenme eğilimi ne kadar büyükse, bağıl elektrot potansiyeli o kadar büyük bir artı değer alır. İndirgenme eğilimi küçüldükçe (bu, yükseltgenme eğiliminin büyümesi demektir) elektrot potansiyeli gitgide küçülür, sıfır olur (hidrojenin indirgenme eğilimi) ve sonra eksi değerler alır.

Çeşitli elektrotların standart hidrojen elektrodun karşısında belirlenen bağıl standart potansiyelleri, Dizejge 7.1'de, eksiden artıya doğru sıralanarak verilmiştir. Dizejgede aşağı doğru inildikçe elektron alma (indirgenme) eğilimi artmaktadır. Öyleyse, daha altta bulunan bir elektrot üstteki bir elektrotla birleştirilerek bir pil yapılırsa, alttaki elektrotta indirgenme üsttekinde yükseltgenme meydana gelecektir. Pil şemalarının yazılmasında buna dikkat etmek gerekir. Yükseltgenme olması beklenen elektrot (anot) sola yazılmalıdır. Ters yazılırsa pil gerilimi eksi çıkar ve o pilin, solda yükseltgenme olacak şekilde kendiliğinden çalışamayacağı anlaşılır. Böyle bir durumda sağdaki elektrotta kendiliğinden yükseltgenme olur.

Bir örnek olarak, $\text{Ag} \mid \text{AgCl} (k) \mid \text{HCl} (1 \text{ m}) \mid \text{Cl}_2 (1 \text{ atm}) \mid \text{Pt}$ pilinin standart pil gerilimini bulalım. Elektrotların standart indirgenme potansiyelleri Dizejge 7.1'de $\epsilon^{\circ}_{\text{sağ}} = 1,360 \text{ V}$, $\epsilon^{\circ}_{\text{sol}} = 0,223 \text{ V}$ olarak verilmektedir. Soldaki elektrodun indirgenme potansiyeli daha küçüktür. Dolayısıyla bu elektrot anot işlevi yapacaktır. Şemada doğru yere yazılmıştır. Öyleyse pil gerilimi artı çıkacaktır: $\Delta\epsilon^{\circ} = 1,360 - 0,223 = 1,137 \text{ V}$.

DİZELGE 7.1 Çeşitli elektrotların 25°C'deki bağıl indirgenme potansiyelleri.

ELEKTROT	ELEKTROT TEPKİMESİ	ε^0 (V)
Li Li ⁺	Li ⁺ + e → Li	-3,045
K K ⁺	K ⁺ + e → K	-2,925
Rb Rb ⁺	Rb ⁺ + e → Rb	-2,925
Cs Cs ⁺	Cs ⁺ + e → Cs	-2,92
Ba Ba ⁺²	Ba ⁺² + 2e → Ba	-2,906
Sr Sr ⁺²	Sr ⁺² + 2e → Sr	-2,89
Ca Ca ⁺²	Ca ⁺² + 2e → Ca	-2,866
Na Na ⁺	Na ⁺ + e → Na	-2,714
Mg Mg ⁺²	Mg ⁺² + 2e → Mg	-2,363
Pu Pu ⁺³	Pu ⁺³ + 3e → Pu	-2,07
Th Th ⁺⁴	Th ⁺⁴ + 4e → Th	-1,90
Np Np ⁺³	Np ⁺³ + 3e → Np	-1,86
Al Al ⁺³	Al ⁺³ + 3e → Al	-1,662
Mn Mn ⁺²	Mn ⁺² + 2e → Mn	-1,18
Pt SO ₃ ⁻² , SO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻² + H ₂ O + 2e → SO ₃ ⁻² + 2OH ⁻	-0,93
Pt H ₂ OH ⁻	2H ₂ O + 2e → H ₂ + 2OH ⁻	-0,828
Zn Zn ⁺²	Zn ⁺² + 2e → Zn	-0,763
Cr Cr ⁺³	Cr ⁺³ + 3e → Cr	-0,744
Te H ₂ Te, H ⁺	Te + 2H ⁺ + 2e → H ₂ Te	-0,72
Ag Ag ₂ S S ⁻²	Ag ₂ S + 2e → 2Ag + S ⁻²	-0,69
Pt S S ⁻²	S + 2e → S ⁻²	-0,447
Fe Fe ⁺²	Fe ⁺² + 2e → Fe	-0,440
Pt H ₂ H ⁺ (10 ⁻⁷ M)	2H ⁺ (10 ⁻⁷ M) + 2e → H ₂	-0,414
Pt Cr ⁺² , Cr ⁺³	Cr ⁺³ + e → Cr ⁺²	-0,41
Cd Cd ⁺²	Cd ⁺² + 2e → Cd	-0,403
Se H ₂ Se, H ⁺	Se + 2H ⁺ + 2e → H ₂ Se	-0,40
Pt Ti ⁺² , Ti ⁺³	Ti ⁺³ + e → Ti ⁺²	-0,369
Pb PbSO ₄ SO ₄ ⁻²	PbSO ₄ + 2e → Pb + SO ₄ ⁻²	-0,359
Tl Tl ⁺	Tl ⁺ + e → Tl	-0,336
Pb PbBr ₂ Br ⁻	PbBr ₂ + 2e → Pb + 2Br ⁻	-0,280
Co Co ⁺²	Co ⁺² + 2e → Co	-0,277
Ni Ni ⁺²	Ni ⁺² + 2e → Ni	-0,250
Cu CuI I ⁻	CuI + e → Cu + I ⁻	-0,185
Ag AgI I ⁻	AgI + e → Ag + I ⁻	-0,152
Sn Sn ⁺²	Sn ⁺² + 2e → Sn	-0,140
Pb Pb ⁺²	Pb ⁺² + 2e → Pb	-0,126
Pt D ₂ D ⁺	2D ⁺ + 2e → D ₂	-0,003
Pt H ₂ H ⁺	2H ⁺ + 2e → H ₂	0
Pt Ti ⁺³ , Ti ⁺⁴	Ti ⁺⁴ + e → Ti ⁺³	0,04
Ag AgBr Br ⁻	AgBr + e → Ag + Br ⁻	0,071
Cu CuCl Cl ⁻	CuCl + e → Cu + Cl ⁻	0,137
S H ₂ S H ⁺	S + 2H ⁺ + 2e → H ₂ S	0,14
Pt Sn ⁺² , Sn ⁺⁴	Sn ⁺⁴ + 2e → Sn ⁺²	0,15
Pt Cu ⁺ , Cu ⁺²	Cu ⁺² + e → Cu ⁺	0,153
Pt SO ₂ SO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻² + 4H ⁺ + 2e → SO ₂ + 2H ₂ O	0,17
Ag AgCl Cl ⁻	AgCl + e → Ag + Cl ⁻	0,223
Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ + 2e → 2Hg + 2Cl ⁻	0,268
Cu Cu ⁺²	Cu ⁺² + 2e → Cu	0,337

Pt Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e → Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,356
Pt O ₂ OH ⁻	O ₂ + 2H ₂ O + 4e → 4OH ⁻	0,401
Pt C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ H ⁺	C ₂ H ₄ + 2H ⁺ + 2e → C ₂ H ₆	0,52
Cu Cu ⁺	Cu ⁺ + e → Cu	0,521
Pt I ₂ I ⁻	I ₂ + 2e → 2I ⁻	0,536
Pt MnO ₂ MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e → MnO ₂ + 4OH ⁻	0,588
Pt O ₂ H ₂ O ₂ , H ⁺	O ₂ + 2H ⁺ + 2e → H ₂ O ₂	0,68
Pt Kinhidron, H ⁺	Q + 2H ⁺ + 2e → H ₂ Q	0,697
Pt Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺	0,771
Pt NO ₂ NO ₃ ⁻ , H ⁺	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + e → NO ₂ + H ₂ O	0,78
Hg Hg ²⁺	Hg ²⁺ + 2e → Hg	0,78
Hg Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺ + 2e → 2Hg	0,79
Ag Ag ⁺	Ag ⁺ + e → Ag	0,799
Pt O ₂ H ⁺ (10 ⁻⁷ M)	½O ₂ + 2H ⁺ (10 ⁻⁷ M) + 2e → H ₂ O	0,815
Pt Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺	2Hg ²⁺ + 2e → Hg ₂ ²⁺	0,920
Pt NO NO ₃ ⁻ , H ⁺	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e → NO + 2H ₂ O	0,96
Pt Pu ³⁺ , Pu ⁴⁺	Pu ⁴⁺ + e → Pu ³⁺	0,97
Pt AuCl ₄ ⁻ , Cl ⁻	AuCl ₄ ⁻ + 3e → Au + 4Cl ⁻	1,00
Pt Br ₂ Br ⁻	Br ₂ + 2e → 2Br ⁻	1,066
Pt O ₂ H ⁺	½O ₂ + 2H ⁺ + 2e → H ₂ O	1,23
Pt Ti ³⁺ , Ti ⁴⁺	Ti ⁴⁺ + 2e → Ti ³⁺	1,25
MnO ₂ Mn ²⁺ , H ⁺	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e → Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1,28
Pt Cr ³⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1,33
Pt Cl ₂ Cl ⁻	Cl ₂ + 2e → 2Cl ⁻	1,360
Pt PbO ₂ Pb ²⁺	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e → Pb ²⁺ + 2H ₂ O	1,455
Au Au ³⁺	Au ³⁺ + 3e → Au	1,50
Pt Mn ²⁺ , MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51
Pt Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺	Ce ⁴⁺ + e → Ce ³⁺	1,61
Pt H ₂ O ₂ , H ⁺	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e → 2H ₂ O	1,77
Pt Co ²⁺ , Co ³⁺	Co ³⁺ + e → Co ²⁺	1,82
Pt F ₂ F ⁻	F ₂ + 2e → 2F ⁻	2,87

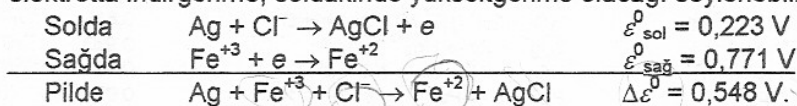
Dizelge 7.1'deki bağıl elektrot potansiyelleri, standart hidrojen elektrodun potansiyelinin sıfır olduğu varsayılarak belirlenmiş değerlerdir. Fakat, hidrojen elektrotla çalışmak zor olduğu için, deneylerde, karşılaştırma elektrodu olarak kalomel elektrot veya gümüş-gümüş klorür elektrot kullanılır. Kuşkusuz, bu elektrotların bağıl potansiyelleri büyük bir incelikle belirlenmiştir.

Dizelge 7.1'deki değerlerden yararlanarak bir pilin standart gerilimini hesaplayabiliriz. Ama, elektrotlardaki maddeler çoğunlukla standart halde değildir. Bu durumda, standart olmayan pil gerilimlerini bulabilmek için (7.12) veya (7.13) bağıntısından yararlanmak gerekeceği açıktır.

ÖRNEKLER

Ag | AgCl (k) | Cl⁻ (0,05 m) | Fe⁺³ (0,1 m), Fe⁺² (0,02 m) | Pt pilinin 25°C'deki gerilimini hesaplayınız. Pilde kendiliğinden olan tepkimeyi yazınız.

Dizelge 7.1'den $\varepsilon_{\text{sağ}}^0 = 0,771 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{sol}}^0 = 0,223 \text{ V}$ olduğu görülüyor. İkisi arasında büyük bir fark var. Derişimden ileri gelecek elektrot potansiyeli değişikliklerinin bu farkı kapatabilmesi beklenmez. Yani, sağdaki elektrotta indirgenme, soldakinde yükseltgenme olacağı söylenebilir:



Pil tepkimesi için etkinlikler oranı,

$$Q = \frac{a_{\text{Fe}^{+2}}}{a_{\text{Fe}^{+3}} a_{\text{Cl}^-}}$$

olduğuna göre, (7.12) bağıntısından,

$$\Delta\varepsilon = 0,548 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{0,02}{0,1 \times 0,05} = 0,512 \text{ V}$$

olarak bulunur. Pil gerilimi artı olduğuna göre elektrotlar şemada doğru yazılmış demektir. Yani, soldaki elektrot anot sağdaki katot olarak çalışır ve yukarda yazılan pil tepkimesi kendiliğinden yürür. Bu sonuç, derişimlerin standarttan biraz farklı olmasının elektrot potansiyellerini pek fazla değiştirmeyeceği hakkındaki düşüncemizin doğruluğunu da göstermektedir. Standart gerilim 0,548 V iken, standart olmayan gerilim 0,512 V olmuştur.

Kuşkusuz, önce, (7.13) bağıntısından elektrotların standart olmayan potansiyellerini hesaplayıp, pil gerilimini onları birleştirerek de bulabilirdik. Ama bunu yaparken, Dizelge 7.1'deki bütün değerlerin indirgenme potansiyeli olduğu unutulmamalıdır. Böyle olduğu için, elektrotların Q' sünü yazarken, elektrot ister anot ister katot olsun, daima, indirgenme tepkimesi (yani, Dizelge 7.1'de verilen tepkimeler) oluyormuş gibi yazmak gerekir:

$$\varepsilon_K = 0,771 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{0,02}{0,1} = 0,812 \text{ V}$$

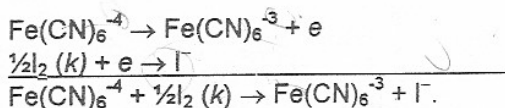
$$\varepsilon_A = 0,223 - \frac{0,0592}{1} \log 0,05 = 0,300 \text{ V}$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_K - \varepsilon_A = 0,812 - 0,300 = 0,512 \text{ V.}$$

Elektrot potansiyellerini böyle ayrı ayrı hesaplarken, elektrot tepkimelerinde alınıp verilen elektron sayılarının birbirine uydurulması zorunluluğu yoktur. Gerçi Q 'nın değeri elektron sayısına bağlı olarak değişir ama, (7.13) bağıntısındaki n de değiştirileceği için sonuçta aynı değer bulunur.

- 2 (a) $\text{Pt} | \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} || \text{I}^- | \text{I}_2 (k) | \text{Pt}$ pilindeki elektrot ve pil tepkimelerini yazınız.
 (b) Dizelge 7.1'deki değerlerden yararlanarak pilin standart gerilimini belirleyiniz.
 (c) Pil tepkimesinin standart serbest enerji değişimini hesaplayınız.

(a) Sağa yazıldığına göre iyot elektrot katot, soldaki anottur:



(b) Dizelge 7.1'deki verilere göre: $\Delta\varepsilon^0 = 0,536 - 0,356 = 0,180 \text{ V}$.

(c) (7.4) bağıntısından: $\Delta G^0 = -1 \times 9,65 \times 10^4 \times 0,180 = -17,4 \text{ kJ}$.

- 3 (a) Örnek 2'deki pilde, bütün maddeler standart halde olduğuna göre tepkime hangi yönde yürür?
 (b) Tepkimenin kendiliğinden ters yönde yürümesi için, iyodür iyonları etkinliği değişmediği takdirde, demir kompleks iyonlarının etkinlikleri oranı ne kadar olmalıdır?

(a) Standart gerilim artı olduğuna göre tepkime yazıldığı yönde kendiliğinden yürüyecektir.

(b) Tepkimenin yön değiştirmesi için gerilimin eksi olması gerekir. Öyleyse, $\Delta\varepsilon = 0$ değerini veren derişim oranını bulmalıyız. (7.12) bağıntısına göre,

$$0 = 0,180 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{a_{Fe(CN)_6^{3-}} a_{I^-}}{a_{Fe(CN)_6^{4-}}}$$

yazılır ve iyodür etkinliği 1 olduğuna göre,

$$a_{Fe(CN)_6^{3-}} / a_{Fe(CN)_6^{4-}} = 1,10 \times 10^3$$

olarak bulunur. Demek ki, çözeltideki oran bu değerden büyük olursa tepkime tersine dönecektir.

- 4 Çözeltideki tersinir iyonların etkinliği 0,1'den 0,005'e düşerse,
 (a) bir çinko elektrodun,
 (b) bir gümüş elektrodun potansiyeli ne kadar değişir?

(a) Verilen iki derişimdeki potansiyelleri hesaplayıp çıkararak, potansiyelin nasıl değiştiğini

$$\varepsilon_{0,1} = \varepsilon^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,1}$$

$$\varepsilon_{0,005} = \varepsilon^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,005}$$

$$\varepsilon_{0,005} - \varepsilon_{0,1} = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{0,005}{0,1} = -0,0385$$

şeklinde bulabiliriz.

(b) Aynı şekilde,

$$\varepsilon_{0,005} - \varepsilon_{0,1} = -\frac{0,0592}{1} \log \frac{0,005}{0,1} = -0,0770$$

olarak bulunur.

- 5 Aşağıda bazı elektrotların indirgenme potansiyelleri verilmiştir. Çözeltideki iyon etkinliklerini hesaplayınız.

(a) $\varepsilon_{Zn|Zn^{2+}} = -0,795 \text{ V.}$

$$(b) \quad \varepsilon_{\text{Br}|\text{Br}^-} = 1,128 \text{ V.}$$

$$(a) \quad -0,795 = -0,763 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Zn}^{+2}}}$$

$$a_{\text{Zn}^{+2}} = 0,0830 \text{ m.}$$

$$(b) \quad 1,128 = 1,066 - \frac{0,0592}{1} \log a_{\text{Br}^-}$$

$$a_{\text{Br}^-} = 0,0895 \text{ m.}$$

- 6 Fe^{+2} iyonu ile iyot arasında $\text{Fe}^{+2} + \frac{1}{2}\text{I}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{I}^-$ gibi bir tepkime olabilir mi?

Bu tepkime, $\text{Pt} | \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3} | \text{I}^- | \text{I}_2 | \text{Pt}$ gibi bir pilde gerçekleşir. Bu pilin standart gerilimi, Dizele 7.1'deki değerlerden yararlanarak $0,536 - 0,771 = -0,235 \text{ V}$ olarak bulunur. Gerilim eksi olduğuna göre pil ters yazılmış demektir. Yani, verilen tepkime kendiliğinden olmaz; onun tersi olan tepkime olur.

- 7 $\text{Cu} | \text{Cu}^{+2}$ ve $\text{Cd} | \text{Cd}^{+2}$ elektrotlarından yapılmış bir pil dış devreye akım verirken hangi elektrot katottur?

Elektrotların indirgenme potansiyelleri için Dizele 7.1'de verilen değerlerden bakır elektrodun indirgenme potansiyelinin büyük olduğu görülüyor. Öyleyse, bakır elektrot katot, kadmiyum elektrot anot olacaktır. Pil gerilimi ise, $\Delta \varepsilon^0 = 0,337 - (-0,403) = 0,740 \text{ V}$ olur.

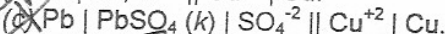
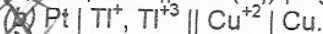
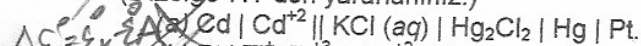
SORULAR-SORUNLAR 7.5

- 1 Standart elektrot potansiyeli ne demektir? Bu potansiyel neyi anlatır? Örnekleyerek açıklayınız.
- 2 Yükseltgenme potansiyeli ile indirgenme potansiyeli arasında ne fark vardır? Örnekleyerek açıklayınız.
- 3 Karşılaştırma elektrodu ne demektir? Böyle bir elektroda niçin gerek duyulur? Karşılaştırma elektrodu olarak hangi elektrotlar kullanılır? Niçin?
- 4 Standart bağıl elektrot potansiyelleri nasıl bulunur? Bu değerler nasıl anlamlandırılır?

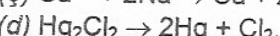
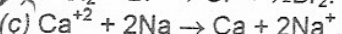
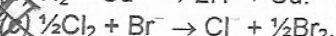
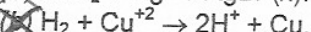
5 Standart karşılaştırma elektrodu olarak kalomel elektrot seçilmiş ve bunun potansiyelinin sıfır olduğu varsayılmış olsaydı, Dizelge 7.1'de verilen değerleri nasıl değiştirmek gerekecekti?

6 Aşağıdaki standart pillerde kendiliğinden hangi tepkimeler olur?

(Dizelge 7.1'den yararlanınız.)



7 Aşağıdaki tepkimeler hangi standart pillerde olur? Bu pillerin standart gerilimlerini ve standart serbest enerji değişimlerini hesaplayınız.



8 $\text{Pt} | \text{Cl}_2 (1 \text{ atm}) | \text{ZnCl}_2 (1 \text{ m}) | \text{Zn}$ pilinin gerilimini ve standart serbest enerji değişimini hesaplayınız.

9 Sorun 8'deki pilin geriliminin sıfır olması için pildeki madde derişimleri nasıl değişmelidir?

10 $\text{Cu} | \text{Cu}^{+2} || \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3} | \text{Pt}$ pilinde,

(a) elektrot tepkimelerini ve pil tepkimesini yazınız.

(b) pilin standart gerilimini hesaplayınız.

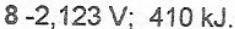
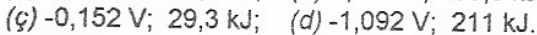
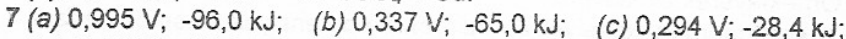
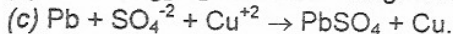
(c) pildeki standart serbest enerji değişimini hesaplayınız.

11 (a) Sorun 10'daki pilde maddelerin standart halde olduğu durumda tepkime kendiliğinden hangi yöne doğru olur?

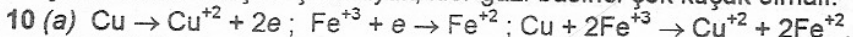
(b) Ters tepkimenin olması için, $a_{\text{Fe}^{+3}}/a_{\text{Fe}^{+2}}$ oranı ne kadar olmalıdır?

(Bakır iyonu etkinliğinin 1 olarak kaldığını varsayınız.)

SORUNLARIN YANITLARI



9 Çinko klorür derişimi çok büyük, klor gazı basıncı çok küçük olmalı.

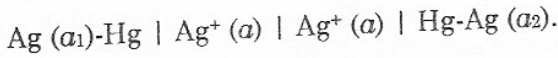


7.6 DERİŞİM PİLLERİ

Elektrot potansiyelinin elektrodu oluşturan (elektrot tepkimesine katılan) maddelerin derişimine bağı olduğunu görmüştük. Buna göre, aynı bir elektrot, içerdığı maddelerin derişimi değışince farklı bir potansiyele sahip olmalıdır. Öyleyse, aynı türden fakat madde derişimleri farklı iki elektrodu ters yönde birbirine bağlayarak bir elektrokimyasal pil yapmak mümkün olmalıdır. Böylece oluşturulan pillere derişim pilleri deniyor. Diğer elektrokimyasal pillerde olduğu gibi, derişim pillerinin elektrotlarında da indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri olur. Ama bu tepkimeler öyle yürür ki, toplam pil tepkimesinde yeni bir birim ortaya çıkmaz; yalnızca, elektrotlardaki maddelerin derişimi değışir. Yani sonuçta toplam olarak kimyasal değıl fiziksel bir değışme görülür.

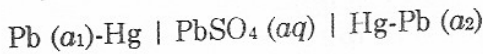
Elektrotlarda bir elektronik bir de elektrolitik iletken bulunmaktadır. Bunların herhangi birinin derişimi değıştirilebilir. Aynı tür iki elektrotta elektrolitik iletkenin derişimini değıştirerek yapılan pillere elektrolitik derişim pili denir. Örneğin, $\text{Ag} | \text{Ag}^+ (a_1) | \text{Ag}^+ (a_2) | \text{Ag}$ pili, elektrolitik bir derişim pildir.

Kuşkusuz, elektronik iletkenin derişimi değıştirilerek de derişim pili yapılabilir. Böyle pillere elektronik derişim pili deniyor. Örneğin, cıva ile alaşım (malgama) yaparak, elektrotaki gümüş derişimi değıştirilebilir:

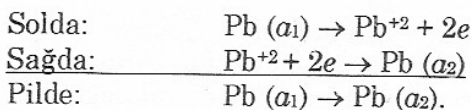


Gaz elektrotlarda ise, gazın basıncını değıştirerek, elektronik iletkenin derişimi kolayca değıştirilmiş olur. Kuşkusuz, hem elektronik hem de elektrolitik iletkenin derişimini birlikte değıştirerek derişim pili yapmak da mümkündür.

A. Elektronik Derişim Pilleri. Bu pilleri oluşturmaya en uygun elektrotlar gaz ve malgama elektrotlardır. Malgama elektrotlarla yapılan derişim pillerine bir örnek olarak,



pili üzerinde duralım. Bu pilde şu tepkimeler olur:



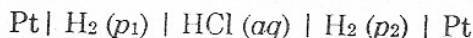
Görülüyor ki, toplam olarak herhangi bir kimyasal değişme olmamış gibidir. Yalnızca, bir derişimdeki malgamada bulunan kurşun öbür derişimdeki malgamaya geçmiştir. Kuşkusuz bu geçiş, kendiliğinden, derişimi büyük olan taraftan küçük olan tarafa doğru olur. Yani yukardaki pilin doğru yazılmış olduğunu söyleyebilmek için $a_1 > a_2$ olduğunu da belirtmek gerekir. Ancak bu halde $\Delta\epsilon > 0$ olur ve pil yazdığımız şemaya uygun biçimde kendiliğinden çalışır.

Derişim pillerinin gerilimi, tıpkı diğer elektrokimyasal pillerde olduğu gibi, (7.12) veya (7.13) bağıntısından yararlanarak hesaplanır. Örnek verdiğimiz kurşunlu elektronik derişim pilinin gerilimi,

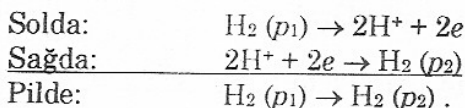
$$\Delta\epsilon = 0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(a_{\text{Pb}})_2}{(a_{\text{Pb}})_1} \quad (7.14)$$

olarak hesaplanacaktır. (Niçin $\Delta\epsilon^0 = 0$ alındığını açıklayınız.) (7.14) bağıntısındaki etkinliklerin yerine derişimler de alınabilir. Çünkü, metallerin cıva içindeki çözeltileri oldukça ideal sayılabilecek davranışlar göstermektedir.

Gaz elektrotlarla yapılan elektronik derişim pillerine örnek olarak,



pilini inceleyelim. Bu pilde şu tepkimeler olur:



Görüldüğü gibi, sonuçta yine bir kimyasal tepkime olmamış gibi görünmekte, yalnızca, hidrojen gazı, p_1 basınçlı (kuşkusuz yüksek basınçlı) elektrottan p_2 basınçlı elektrotta geçmektedir. Bu pilin gerilimi,

$$\Delta \varepsilon = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{(p_{H_2})_2}{(p_{H_1})_1} \quad (7.15)$$

bağıntısından hesaplanabilir.

Elektrot gazlarının basıncı ideal davranışı bozacak kadar yüksek değilse, (7.15) bağıntısından hesaplanan değerler denel değerlere oldukça iyi uyar. Basınçlar çok yüksekse, denklemin verdiği sonuçlar denel değerlerden farklı olmaya başlar.

ÖRNEKLER

- 1/ Pt | H_2 (0,1 atm) | HCl | H_2 (1 atm) | Pt pilinin $25^\circ C$ 'deki gerilimini hesaplayınız.

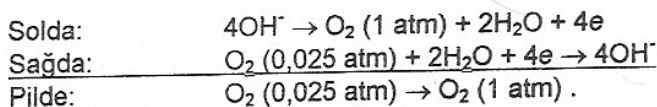
(7.15) bağıntısına göre,

$$\Delta \varepsilon = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,1} = -0,0296 \text{ V}$$

bulunur. $\Delta \varepsilon < 0$ olması, pilin yazıldığı biçimde (sol taraf anot olarak) çalışmayacağını, yani, H_2 (0,1 atm) $\rightarrow H_2$ (1 atm) tepkimesinin kendiliğinden olmayacağını gösterir.

- 2 Pt | O_2 (1 atm) | OH^- | O_2 (0,025 atm) | Pt pilinde nasıl bir tepkime olur? $25^\circ C$ 'deki pil gerilimini hesaplayınız.

Şemanın yazılışına göre pilde şu tepkimeler olacaktır:

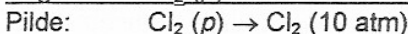
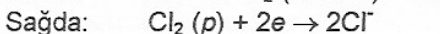
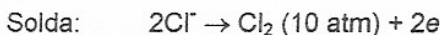


Daha hesap yapmaya başlamadan, oksijenin düşük basınçtan yüksek basınca kendiliğinden geçmeyeceğini düşünerek, pilin ters yazılmış olduğunu ve gerilimin eksi çıkacağını söyleyebiliriz. Nitekim, (7.15) bağıntısından,

$$\Delta \varepsilon = -\frac{0,0592}{4} \log \frac{1}{0,025} = -0,0237 \text{ v}$$

bulunur.

3 İki klor elektrottan yapılmış bir derişim pilinin 25°C'deki gerilimi 0,0464 V dur. Pil şemasında birinci yandaki (soldaki) elektrodun gaz basıncı 10 atm olduğuna göre, ikinci elektrottaki basıncı bulunuz.

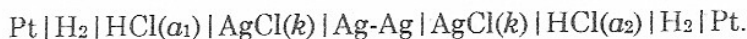


$$0,0464 = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{10}{p} \Rightarrow p = 370 \text{ atm.}$$

B. Elektrolitik Derişim Pilleri. Böyle pillerde, aynı türden fakat derişimleri farklı iki çözeltinin arasında bir seyrelme-derişikleşme ilişkisi vardır. Pildeki toplam tepkimenin sonunda, derişimi büyük olan çözeltinin seyrelmesi, küçük olanın da derişikleşmesi şeklinde bir durum ortaya çıkar.

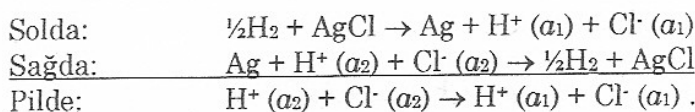
Birbirine değen iki çözeltinin derişimleri veya bileşimleri farklıysa, ara yüzde difüzlenme gerilimi denilen bir potansiyel atlaması ortaya çıkar. Bu gerilimin varlığı olayı karmaşık bir hale getirir. Difüzlenme gerilimi kuşkusuz, iki çözeltinin birbirine değdiği bütün elektrokimyasal pillerde vardır. Ama, değeri küçük olduğu için pil geriliminin yanında yok sayılabilir. Derişim pillerinde ise pil gerilimi genellikle küçüktür; dolayısıyla difüzlenme gerilimini hesaba katmak gerekebilir. Bu gerilimin oluşma nedenleri üzerinde Kesim 7.7'de duracağız. Şimdi, difüzlenme gerilimi olmayan bir elektrolitik derişim pilinin nasıl

yapılabileceğini görelim. Böyle bir pili basit tek elektrotlardan yapamayız. Ama, örneğin, $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}(a_1)|\text{AgCl}(k)|\text{Ag}$ pilini bir *bileşik elektrot* olarak düşünerek ve bunu yalnızca HCl derişimi farklı ikinci bir bileşik elektrotla ters yönde bağlayarak, *bileşik* bir pil yapabiliriz:



Bu bileşik pilin iki elektrodu arasında HCl derişimlerinin değişik oluşundan başka bir fark yoktur. Yani bu pil bir elektrolitik derişim pilidir. Derişimleri farklı olan iki çözelti birbirine değmediğine göre de bir difüzlenme gerilimi oluşmamaktadır.

Bu bileşik pilde olacak tepkimeleri yazalım:



Görüldüğü gibi, pilde toplam olarak gene bir kimyasal değişme görülmemektedir. Yalnızca, HCl, a_2 etkinliğinden a_1 etkinliğine geçmektedir. ($a_2 > a_1$ ise bu geçiş kendiliğinden olur.) Buna göre, bileşik pilin gerilimi,

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon &= -\frac{0,0592}{1} \log \frac{(a_{\text{H}^+})_1 (a_{\text{Cl}^-})_1}{(a_{\text{H}^+})_2 (a_{\text{Cl}^-})_2} = -0,0592 \log \frac{(a_{\pm})_1^2}{(a_{\pm})_2^2} \\ \Delta\epsilon &= -0,1184 \log \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \end{aligned} \quad (7.16)$$

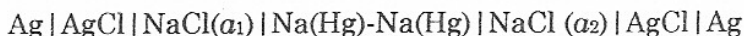
bağıntısından hesaplanabilecektir. Bu bağıntıdaki ortalama iyon etkinliklerinin yerine, elektrolit etkinlikleri de yazılabilir:

$$\Delta\epsilon = -0,0592 \log \frac{(a_{\text{HCl}})_1}{(a_{\text{HCl}})_2}. \quad (7.17)$$

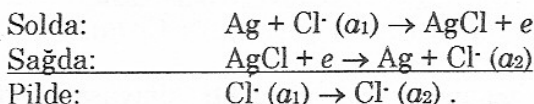
Bu pilde, toplam tepkime sonunda, elektrolitin, derişimi

büyük olan elektrottan küçük olan elektroda geçmiş olduğu görülmektedir. İki elektrodun (iki basit pilin) arasındaki bağlantı metalik gümüş üzerinden sağlandığına göre, HCl geçişinin bu yolla olması mümkün değildir. Gerçekte HCl taşınmamakta, oluşan kimyasal tepkimelerin sonunda taşınmış gibi bir durum ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, difüzyon gerilimi ortadan kaldırılmış bu tür pillere **taşınmaz derişim pilleri** de deniyor.

Örnek olarak verdiğimiz taşınmaz derişim pilindeki uç elektrotlar çözeltideki katyona karşı tersinirdir. Kuşkusuz, aynı yöntemle, anyona karşı tersinir taşınmaz piller de yapılabilir. Örneğin,



pilinde şu tepkimeler olur:



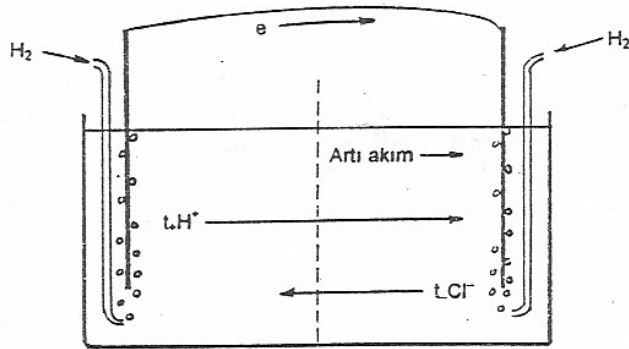
Görüldüğü gibi, klorür iyonları a_1 etkinliğinden a_2 etkinliğine geçmektedir. Bu pilin gerilimi,

$$\Delta\epsilon = -\frac{0,0592}{1} \log \frac{(a_{\text{Cl}^-})_2}{(a_{\text{Cl}^-})_1}$$

bağıntısından hesaplanır. Taşınmaz derişim pillerinden yararlanarak, bir derişimdeki etkinliği bilinen bir elektrolitin başka bir derişimdeki etkinliği bulunabilir.

ÖRNEK

0,0100 m HCl çözeltisinin 25°C'deki ortalama iyon etkinliği 0,00906 olarak bilinmektedir. Anotta 0,0100 m HCl, katotta 0,0200 m HCl kullanarak oluşturulan bir derişim pilinin gerilimi 0,0340 V olarak ölçülmüştür. 0,0200 m HCl çözeltisinin ortalama etkinlik katsayısını bulunuz.



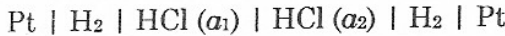
ŞEKİL 7.5 Katyona karşı tersinir, sıvı değme gerilimli bir derişim pili.

(7.16) bağıntısından:

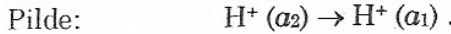
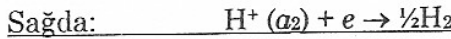
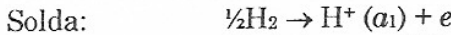
$$0,0340 = -0,1184 \log \frac{0,00906}{(a_{\pm})_2} \Rightarrow (a_{\pm})_2 = 1,756 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{(a_{\pm})_2}{(m_{\pm})_2} = \frac{1,756 \times 10^{-2}}{2,00 \times 10^{-2}} = 0,878.$$

Şimdi de *difüzlenme gerilimi olan* elektrolitik derişim pilleri üzerinde biraz duralım. Bunlara örnek olarak,

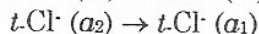
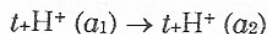


pilini inceleyebiliriz (Şekil 7.5). Bu pilde şu tepkimeler olur:

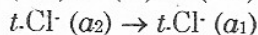
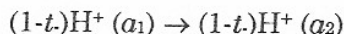


Elektrotlarda meydana gelen bu bilinen tepkimelerden başka, iki sıvının değme yüzeyinde de bir tepkime olur. Bunun nasıl oluştuğunu şöylece açıklayabiliriz: Dış devreden 1 eş-g elektron (1 F eksi yük) geçerken, pilin içinde de 1 F artı yükün soldan sağa

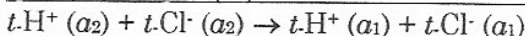
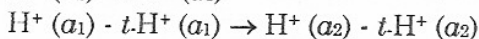
geçmesi zorunludur (yük denliğini sağlamak için). Bu kadar artı yük, bir yandan artı iyonların (H^+ iyonlarının) soldan sağa geçmesiyle, bir yandan da, eksi iyonların (Cl^- iyonlarının) sağdan sola geçerek geride artı yük fazlalığı bırakmasıyla sağlanır. Her bir çeşit iyon toplam akımın belli bir kesrini (taşıma sayısı kadarını) taşıyabilmektedir. Öyleyse, t_+ eş-g H^+ iyonu sağa doğru giderken, t_- eş-g Cl^- iyonu sola doğru gidecektir. Yani, a_1 etkinliğindeki çözeltiden a_2 etkinliğindeki çözeltiye t_+ eş-g H^+ iyonu geçecek, buna karşılık, a_2 etkinliğindeki çözeltiden a_1 etkinliğindeki çözeltiye geçen Cl^- iyonu miktarı t_- eş-g kadar olacaktır. Buna göre, iki çözeltinin değme yüzeyinde oluşan tepkimeleri,



biçiminde yazabiliriz. t_+ yerine $1-t_-$ yazarsak, değme yüzeyi tepkimeleri,



biçimine girer. Şimdi, elektrot tepkimelerinin toplamı olan pil tepkimesine değme yüzeyi tepkimelerini de eklersek,



gibi bir toplam pil tepkimesi elde ederiz. Buna göre, Şekil 7.5'teki pilin gerilimi,

$$\Delta\mathcal{E} = -\frac{0,0592}{1} \log \frac{a_{Cl^-(a_1)}^{t_-} a_{H^+(a_1)}^{t_+}}{a_{Cl^-(a_2)}^{t_-} a_{H^+(a_2)}^{t_+}}$$

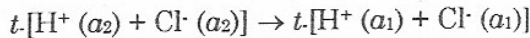
bağıntısından hesaplanabilir. Bu bağıntıdaki t_+ 'yi logaritmanın dışına çıkarır ve etkinlikler çarpımı yerine a_{\pm}^2 yazarsak,

$$\Delta \varepsilon = -0,1184 t_- \log \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \quad (7.18)$$

denklemini elde ederiz. Kuşkusuz, $t_- = 1 - t_+$ alarak,

$$\Delta \varepsilon = -0,1184 (1 - t_+) \log \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \quad (7.19)$$

denklemini de yazabiliriz. İyonların ortalama etkinliğinin yerine elektrolit etkinliği de kullanılabilir. O zaman, pildeki toplam tepkime,



denkleminde gösterilir ve pil gerilimini veren bir bağıntı çıkarılabilir:

$$\Delta \varepsilon = -0,0592 t_- \log \frac{(a_{HCl})_1}{(a_{HCl})_2} \quad (7.20)$$

(7.18) ve (7.20) bağıntılarında anyonun taşıma sayısı görülmektedir. Acaba, difüzlenme gerilimi olan diğer bütün pillerde de hep anyonun taşıma sayısı mı ortaya çıkacaktır? Her zaman böyle olmaz. Eğer pildeki toplam elektrot tepkimesi *katyonun* bir derişimden öbürüne geçmesiyle ilgiliyse (Şekil 7.5'te görülen pildeki gibi), gerilim bağıntısında *anyonun* taşıma sayısı görülür. Tersine, elektrot tepkimesinde bir derişimden öbürüne geçen iyon anyon ise gerilim bağıntısında katyonun taşıma sayısı görülür.

Örneğin, $Ag | AgCl | KCl (a_1) | KCl (a_2) | AgCl | Ag$ pili anyona göre tersinir bir pildir. Dolayısıyla, bu pilin gerilim bağıntıları,

$$\Delta \varepsilon = -0,1184 t_+ \log \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (7.21)$$

$$\Delta \varepsilon = -0,0592 t_+ \log \frac{(a_{KCl})_2}{(a_{KCl})_1} \quad (7.22)$$

şeklinde olur.

(7.18), (7.19), (7.21) ve (7.22) bağıntılarından yararlanarak, gerilim ölçme yoluyla taşıma sayısı belirlemek mümkündür. Bu yolla belirlenen değerler, Hittorf yöntemiyle (Kesim 3.2) elde edilen taşıma sayılarına oldukça iyi uymaktadır. Fakat, gerilim ölçme yönteminde çözeltilerin karışmadığı bir değme yüzeyi elde etmek gerekmekte ve bunu sağlamakta zorluklarla karşılaşmaktadır. Deney sırasında değişmeyen gerilim değerleri elde etmek pek kolay değildir. Ayrıca, c_1 - c_2 derişim aralığında taşıma sayısının değişmediği varsayılmakta ve bu da bir belirsizlik doğurmaktadır.

ÖRNEK

Pt | H₂ | HCl (0,0100 m) | HCl (0,0200 m) | H₂ | Pt pilinin gerilimi 25°C'de 0,0030 V olduğuna, ayrıca, elektrot çözeltilerinin etkinlik katsayıları $\gamma_{0,01} = 0,906$ ve $\gamma_{0,02} = 0,878$ olarak bilindiğine göre, Cl⁻ iyonunun taşıma sayısını bulunuz.

Pildeki toplam elektrot tepkimesinde bir çözeltiden öbürüne geçen iyon katyondur (tepkimeyi yazınız). Öyleyse (7.20) bağıntısından yararlanılmalıdır:

$$-0,0030 = -0,0592 t_- \log \frac{0,0100 \times 0,906}{0,0200 \times 0,878} \Rightarrow t_- = 0,176$$

Gerilim ölçerek taşıma sayısı belirlemenin biraz değişik bir yolu daha vardır. Taşımasız derişim pillerinin gerilimini veren (7.17) bağıntısını, taşımalı piller için çıkardığımız (7.20) bağıntısına bölersek, $\Delta \varepsilon_{\text{taşımalı}} / \Delta \varepsilon_{\text{taşımaz}} = 1/t_-$ ve,

$$t_- = \Delta \varepsilon_{\text{taşımalı}} / \Delta \varepsilon_{\text{taşımaz}} \quad (7.23)$$

eşitliği elde edilir. Anyona göre tersinir olan piller için de,

$$t_+ = \Delta \epsilon_{\text{taşımali}} / \Delta \epsilon_{\text{taşımaz}} \quad (7.24)$$

bağıntısı elde edilir. Demek ki, aynı bir derişim pilini bir kere taşımali bir kere de taşımaz olarak düzenleyip gerilim ölçersek, taşımali pildeki elektrot tepkimesine katılmayan iyonun taşıma sayısını hesaplayabiliriz.

ÖRNEK

Ag | AgCl | KCl (0,50 N) | K(Hg) | KCl (0,05 N) | AgCl | Ag taşımaz derişim pilinin 25°C'deki gerilimi 0,10740 V olarak ölçülmüştür.

(a) Bu pilin benzeri olan taşımali elektrolitik derişim pilinin şemasını yazınız.

(b) 2F elektrik yükü geçmesi sırasında oluşan tepkimeleri yazınız.

(c) Taşımali pilin gerilimi 25°C'de 0,05357 V olarak ölçüldüğüne göre, Cl⁻ iyonunun taşıma sayısını hesaplayınız.

(a) Ag | AgCl | KCl (0,50 N) | KCl (0,05 N) | AgCl | Ag.

(b) $2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- (0,50 \text{ N}) \rightarrow 2\text{AgCl} + 2e^-$

$2\text{AgCl} + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- (0,05 \text{ N})$

$2\text{Cl}^- (0,50 \text{ N}) \rightarrow 2\text{Cl}^- (0,05 \text{ N})$

(c) Toplam elektrot tepkimesine katılan iyon Ag⁺ olduğuna göre, hesaplayacağımız taşıma sayısı Ag⁺ nin taşıma sayısı olacaktır.

(7.24) bağıntısından $t_+ = 0,05357 / 0,10740 = 0,4988$ ve dolayısıyla

$t_- = 1 - 0,4988 = 0,5012$ bulunur.

SORULAR-SORUNLAR 7.6

- 1 Derişim pili nedir? Bu piller nasıl sınıflandırılır?
- 2 Elektronik derişim pillerine bir örnek veriniz ve etkinlikler ile pil gerilimi arasındaki bağıntıyı çıkarınız.
- 3 Difüzlenme gerilimi olmayan bir elektrolitik derişim pili yazınız ve pil gerilimini veren bağıntıyı çıkarınız. Elektrotları katyona göre tersinir olan piller için çıkarılan bağıntıyla, anyona göre tersinir piller için çıkarılan bağıntı arasında bir fark var mıdır?
- 4 Al | AlCl₃ (m₁) | AgCl | Ag-Ag | AgCl | AlCl₃ (m₂) | Al pilinin gerilimi nasıl bir bağıntıyla hesaplanabilir?
- 5 Na(Hg) | Na₂SO₄ (m₁) | Na₂SO₄ (m₂) | Na(Hg) pilinin gerilimi nasıl bir bağıntıyla hesaplanabilir?

6 Gerilim ölçmelerinden yararlanarak çözeltideki iyonların taşıma sayısı nasıl belirlenir?

7 $\text{Zn(Hg)} (0,5 \text{ m}) \mid \text{ZnSO}_4 (aq) \mid \text{Zn(Hg)} (0,8 \text{ m})$ pilinde olan tepkimeleri yazınız. Pil gerilimini hesaplayınız.

8 $\text{Cd(Hg)} (0,03 \text{ m}) \mid \text{CdSO}_4 (aq) \mid \text{Cd(Hg)} (m)$ pilinin 25°C 'deki geriliminin $0,0038 \text{ V}$ olması için katottaki kadmiyum derişimi ne kadar olmalıdır?

9 $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 (0,2 \text{ m}) \mid \text{AgNO}_3 (0,01 \text{ m}) \mid \text{Ag}$ derişim pilinin geriliminin ne kadar olduğunu hesaplayınız.

10 İki hidrojen elektrottan yapılmış bir gaz derişim pilinin 25°C 'deki gerilimi $0,0464 \text{ V}$ 'tur. Sol elektrottaki gaz basıncı $10,0 \text{ atm}$ olduğuna göre sağ elektrottaki hidrojen gazı basıncının ne kadar olduğunu hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

7 -0,00604 V.

8 $2,23 \times 10^{-2}$ molal.

9 -0,077 V.

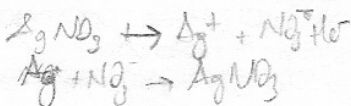
10 0,271 atm.

7.7 DİFÜZLENME GERİLİMLERİ

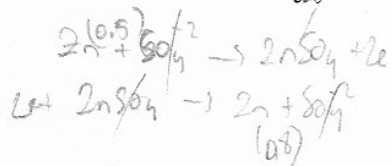
Difüzlenme gerilimi, bir elektrolit çözeltisindeki iyonların bir derişimden başka bir derişime geçmeleri sonunda oluşur. Derişimi farklı elektrolit çözeltileri iki ayrı çeşit çözelti olabileceği gibi, aynı çeşit çözeltiler de olabilir. İyonların çözeltinin birinden öbürüne geçme hızları birbirinden farklıdır. Bu hız farkı bir yük ayrılmasına ve dolayısıyla bir elektriksel gerilimin doğmasına neden olur.

Difüzlenmeyle ilgili Fick yasasına göre, $d\ell$ kadar bir uzunluk geçildiği zaman dc kadar derişim azalması olan bir ortamda (yani derişim gradiyenti $dc/d\ell$ kadar olan bir ortamda) alanı A kadar olan bir yüzeyden dt süresi içinde difüzlenen madde miktarı,

$$dn = -DA \frac{dc}{d\ell} dt$$



(7.25)



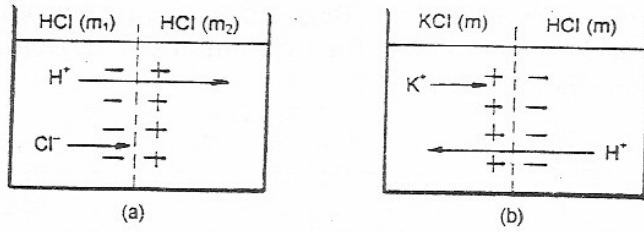
$$\Delta E = 0 - 0,0592 \log \frac{0,01}{0,15}$$

bağıntısıyla hesaplanabilir. Bağıntıdaki orantı sabiti D 'ye **difüzyon katsayısı** denir. Bir i iyonunun difüzyon katsayısı iyon mobilitesine,

$$D_i = \frac{RTu_i}{z_i F} \quad (7.26)$$

şeklinde bağlıdır. (7.25) ve (7.26) bağıntıları birlikte göz önüne alınırsa, iyon mobilitesi yüksek olan bir iyonun, derişim gradientinin seyreltik yanına daha çok miktarda geçeceği ve bunun sonucu olarak, çözeltiler arasındaki derişim gradientini oluşturan değme yüzeyinin seyreltik yanının bu hızlı iyonun yüküyle yükleneceği anlaşılır. Değme yüzeyinin öbür yanı ise zıt yüküyle yüklenecektir. Böylece, derişimleri farklı iki çözeltinin değme yüzeyinde bir elektrikli çift katman oluşur. Elektrikli katmanlar arasında doğan ve zaman geçtikçe iyon geçişi dolayısıyla gitgide büyüyen potansiyel farkı, mobilitesi küçük olan ve geride kalan iyonu hızlandırırken, öne geçen hızlı iyonu yavaşlatır. Sonunda bir denge kurulur ve potansiyel farkı sabit kalır. Bu durumda, difüzyon bütün iyonlar aynı hıza sahiptir. Dolayısıyla elektrolit bir bütün olarak (iki iyonu da eşit miktarda olmak üzere) difüzyonmaya devam eder. Denge kurulduğu anda oluşan sabit potansiyel farkına **difüzyon gerilimi** denmektedir.

Olayı daha açık anlayabilmek için somut örnekler üzerinde duralım. Önce, derişimleri farklı iki HCl çözeltisinin gözenekli bir çeperle ayrılmış olduklarını düşünelim (Şekil 7.6a). Eğer $m_1 > m_2$ ise, birinci çözeltinin (sol yandaki çözeltinin) kimyasal potansiyeli daha büyük demektir. Dolayısıyla, bu çözeltideki elektrolit ikinci çözeltiye doğru difüzyonlamak ister. Fakat, H^+ ve Cl^- iyonlarının difüzyon hızı aynı değildir. Difüzyon hızı (7.26) bağıntısına göre iyon mobilitesine ve (7.25) bağıntısına göre de derişim farkına (derişim gradiente) bağlıdır. Bu örnekte, her iki iyon için de derişim gradiente aynıdır. Öyleyse, difüzyon hızı yalnızca iyon mobilitesine bağlı olacaktır. H^+ iyonunun mobilitesi Cl^- iyonunununkinden çok büyüktür. Dolayısıyla, birim zamanda birinci çözeltiden ikinciye geçen H^+ iyonu sayısı Cl^- iyonu



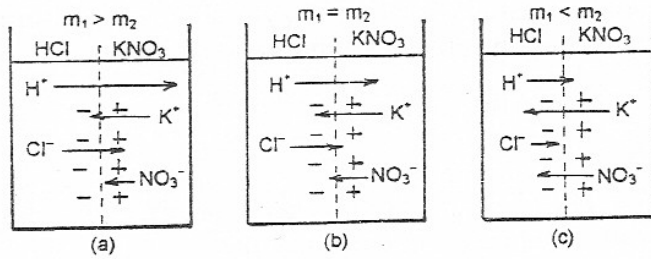
ŞEKİL 7.6 (a) Derişimleri farklı iki HCl çözeltisi arasındaki yüzeyde, iyonların difüzyon hızlarının farklı oluşu nedeniyle bir elektriksel gerilim doğar. (b) Derişimleri aynı, fakat bir iyonları farklı olan iki elektrolit çözeltisinin değme yüzeyinde de, farklı iyonların difüzyon hızlarının farklı oluşu nedeniyle bir elektriksel gerilim doğar.

sayısından fazla olur. Bunun sonucu olarak, değme yüzeyinin ikinci yanında artı yükler çoğalırken birinci yanında eksi yükler çoğalır. Böylece oluşan potansiyel farkı, artı iyonu yavaşlatacak eksi iyonu hızlandıracak yöndedir. İki iyonun hızları eşit olunca denge kurulur ve potansiyel farkı bir denge değerinde sabit kalır.

Derişimleri aynı fakat bir iyonları değişik olan iki çözeltinin (örneğin HCl ve KCl çözeltilerinin) değme yüzeyinde de benzer mekanizmayla bir difüzyon gerilimi oluşur (Şekil 7.6b). İki yandaki Cl⁻ derişimleri aynı olduğuna göre, bu iyonun bir yandan öbür yana difüzyon hızı beklenmez. Buna karşılık, sağ yanda K⁺, sol yanda ise H⁺ iyonu hiç yoktur (suyun ayrışmasından oluşan çok az sayıdaki H⁺ iyonu yok sayılabilir). Öyleyse, potasyum iyonları sağa hidrojen iyonları sola geçecektir. Bu iki iyonun geçiş hızı aynı olsaydı yüzeyin iki yanındaki yük dengesi korunmuş olurdu. Oysa, hidrojen iyonları çok daha hızlıdır. Bu nedenle, değme yüzeyinin solu artı sağı eksi yüklenir ve bir difüzyon gerilimi oluşur.

Birbirine değen elektrolit çözeltilerinin ortak bir yanının bulunmadığı hallerin de olabileceği açıktır. Örneğin, birbirine değen çözeltiler, derişimleri farklı HCl ve KNO₃ çözeltileri olabilir (Şekil 7.7). Bu halde durum çok daha karışıktır.

a) $m_1 > m_2$ ise, H⁺ ve Cl⁻ iyonlarının sağa geçiş hızı K⁺ ve NO₃⁻ iyonlarının sola geçiş hızından kesinlikle büyük olur. Çünkü, bu



ŞEKİL 7.7 Her bakımdan farklı iki elektrolit çözeltisinin değme yüzeyinde difüzyon geriliminin oluşması.

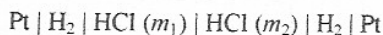
iyonların hem mobiliteleri hem de derişimleri sağdakilerden büyüktür. Geçen H^+ iyonları değme yüzeyinin sağ yanını artı yüklerken Cl^- iyonları da eksi yükleyecek, fakat H^+ iyonlarının mobilitesi çok daha büyük olduğu için sağ yan toplam olarak artı yüklenmiş olacaktır (Şekil 7.7a).

b) $m_1 = m_2$ olursa, soldaki iyonların mobilitesi daha büyük olduğu için, değme yüzeyinin sağ yanı yine artı yüklenir (Şekil 7.7b). Kuşkusuz bu artılık $m_1 > m_2$ durumundakinden daha azdır.

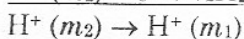
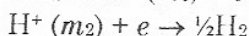
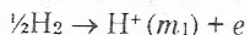
c) $m_1 < m_2$ ise, durum daha karışık olur (Şekil 7.7c). Çözeltilerin arasındaki derişim farkı (derişim gradiyenti) büyüdükçe, H^+ ve Cl^- iyonlarının mobilitesinin büyüklüğünden gelen üstünlük giderek yok olur. m_2 ile m_1 arasındaki fark yeteri kadar büyük olunca, K^+ ve NO_3^- iyonlarının difüzyon hızı H^+ ve Cl^- iyonlarınıninkini geçebilir. O zaman, değme yüzeyinin sol tarafı artı yüklenir.

Difüzyon gerilimini hesaplayabilir miyiz? Çözeltilerin yalnızca derişiminin farklı olduğu hal için difüzyon gerilimi oldukça kolay hesaplanabilir. Derişimin aynı fakat bir iyonun farklı olduğu hal için de, yaklaşık da olsa, difüzyon gerilimi hesaplanabilmektedir. Ama, elektrolitlerin hem cinsi hem de derişimleri farklıysa durum içinden çıkılamayacak kadar karışık olur. Bu nedenle, difüzyon gerilimini hesaplara katmak yerine, deneylerde bu gerilimi yok edecek çareleri aramak daha uygundur.

Derişimleri dışında her şeyleri aynı olan iki çözeltinin değme yüzeyinde oluşan difüzlenme geriliminin nasıl hesaplanabileceğini,



örneğı üzerinde görelim. Eğer HCl çözeltilerinin arasındaki difüzlenme gerilimini bir yolla yok edebilseydik, difüzlenme gerilimsiz pil gerilimini şöylece hesaplardık:



$$\Delta \varepsilon_{\text{difüzlenme gerilimsiz}} = -0,0592 \log (a_+) / (a_+)_2 . \quad (7.27)$$

Aynı pilin difüzlenme gerilimi varkenki geriliminin ise (7.18) bağıntısından hesaplanabileceğini görmüştük. Bu iki gerilimin arasındaki fark difüzlenme gerilimi kadardır. Öyleyse, (7.18) bağıntısından (7.27) bağıntısını çıkararak pildeki difüzlenme gerilimini veren bir bağıntı elde edebiliriz.

$$\varepsilon_d = -0,1184 t_- \log \frac{(a_+) / (a_+)_2}{(a_+)_1} + 0,0592 \log \frac{(a_+) / (a_+)_1}{(a_+)_2} .$$

H^+ ve Cl^- iyonlarının etkinliğinin aynı olduğunu varsayıp, $a_+ = a_- = a_{\pm}$ alırsak,

$$\varepsilon_d = (2t_- - 1)0,0592 \log \frac{(a_{\pm}) / (a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (7.28)$$

bağıntısını elde ederiz. $t_+ + t_- = 1$ olduğuna göre, $t_- - 1 = -t_+$ yazılabilir; iki yana t_- eklersek $2t_- - 1 = t_- - t_+$ olur. Öyleyse, (7.28) denklemi,

$$\varepsilon_d = (t_- - t_+)0,0592 \log \frac{(a_{\pm}) / (a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (7.29)$$

şeklinde de yazılabilir.

ÖRNEK

$H_2 | HCl (a_+ = 0,1) | HCl (a_+ = 0,01) | H_2$ pilinin $25^\circ C$ 'deki difüzyon gerilimini hesaplayınız. (Pildeki derişim aralığında H^+ iyonunun ortalama taşıma sayısı 0,828 kadardır.)

(7.29) bağıntısından:

$$E_d = (0,172 - 0,828)0,0592 \log (0,01/0,1) = 0,039 \text{ V.}$$

SORULAR-SORUNLAR 7.7

- 1 Difüzyon gerilimi nedir? Nasıl oluşur? Örneklerle açıklayınız.
- 2 0,10 M ve 0,0050 M LiCl çözeltilerinin arasında oluşan difüzyon gerilimini hesaplayınız. (0,10 M çözeltinin ortalama etkinlik katsayısı 0,792; 0,0050 M LiCl çözeltisinin ortalama etkinlik katsayısı ise 0,924'tür. Gereken taşıma sayısı değerini Dizege 3.3'teki değerlerden yararlanarak kestirebilirsiniz.)
- 3 0,050 M ve 0,10 M HCl çözeltilerinin arasındaki difüzyon gerilimi - 0,01119 V olarak belirlenmiştir. Dizege 3.3'teki taşıma sayısı değerlerinden yararlanarak iki çözeltinin etkinlik katsayısı oranını hesaplayınız. (Bu oranın denel değeri 1,044'tür.)
- 4 $Ag | AgCl (k) | HCl (0,1 \text{ m}) | HCl (0,01 \text{ m}) | AgCl (k) | Ag$ taşımali derişim pilinin $25^\circ C$ 'deki gerilimi 0,09253 V olarak ölçülmüştür. Tuz köprüsü kullanarak difüzyon gerilimi yok edilirse pilin gerilimi 0,05590 V olmaktadır. H^+ ve Cl^- iyonlarının verilen derişim aralığındaki ortalama taşıma sayısını hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

2 0,0257 V.

4 0,191; 0,809.

3 1,034.

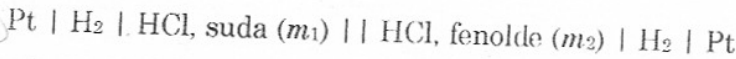
7.8 SIVI DEĞME GERİLİMİ

Kesim 7.7'deki incelemelerimizde, gerçekte birbiriyle karışabilecek özeliğe olan sulu çözeltilerin yarı-geçirici bir zarla karışmaktan alıkonulduğu haller üzerinde durduk. Böyle iki çözeltinin değme yüzeyinde bir gerilim oluştuğunu ve buna difüzyon gerilimi

dendiğini gördük. Eğer elektrotlardaki çözücüler birbiriyle karışmayacak özellikte ise durum nasıl olur? Bu durumda da, iki çözeltinin değme yüzeyinde gene bir potansiyel sıçraması (bir gerilim) ortaya çıkar. Ama bu gerilimin özellikleri geçen kesimde incelediğimiz difüzyon geriliminden farklıdır.

Difüzyon gerilimi, iyonların iki yandaki derişimleri eşit olunca ve buna bağlı olarak değme yüzeyinden iyon geçişi durunca yok olur. Ama, karışmayan iki çözücüyle yapılmış çözeltilerin değme yüzeyinde, iyon derişimi aynı olduğu halde dahi, belirli bir değer taşıyan bir gerilim yine de varlığını sürdürür. Bu gerilime **sıvı değme gerilimi** deniyor. (Gerçekte, karışabilen çözeltilerin değme yüzeyinde ortaya çıkan difüzyon gerilimi de özel anlam taşıyan bir sıvı değme gerilimidir. Yani, karışsın veya karışmasın, herhangi iki çözeltinin değme yüzeyinde daima bir sıvı değme gerilimi oluşur. Eğer çözeltiler karışabiliyorsa, bu sıvı değme geriliminin özellikleri değişir ve difüzyon gerilimi olarak adlandırılır.)

Birbirine karışmayan çözeltiler kullanarak yapılan,



pilinde, su-fenol ara yüzünde oluşan ve sabit bir değere sahip olan sıvı değme gerilimi \mathcal{E}_d nedeniyle, pil gerilimini,

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_K - \mathcal{E}_A + \mathcal{E}_{sd} \quad (7.30)$$

bağıntısından hesaplamak gerekir. Böyle bir pilin elektrot potansiyelleri ise,

$$\mathcal{E}_K = \mathcal{E}_K^0 + 0,0592 \log a_{\text{H}^+}(\text{fenolde})$$

$$\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_A^0 + 0,0592 \log a_{\text{H}^+}(\text{suda})$$

bağıntılarından hesaplanacaktır. Her iki elektrodun da hidrojen elektrot olmasına karşın, anotun ve katotun standart potansiyellerinin aynı olmayacağı açıktır.

Sıvı değme gerilimi iki sıvı arasındaki dağılım dengesi kurulunca sabitleşir ve ayrıca, denge kurulunca pil gerilimi sıfır olur. Öyleyse, (7.30) bağıntısından,

$$\mathcal{E}_{sd} = \mathcal{E}_A - \mathcal{E}_K \quad (7.31)$$

yazılabilir. Bunun sonucu olarak,

$$\mathcal{E}_{sd} = \mathcal{E}_A^0 + 0,0592 \log a_{H^+ (suda)} - \mathcal{E}_K^0 - 0,0592 \log a_{H^+ (fenolde)}$$

yazılabilir ve,

$$\mathcal{E}_{sd} = \mathcal{E}_A^0 - \mathcal{E}_K^0 + 0,0592 \log \frac{a_{H^+ (suda)}}{a_{H^+ (fenolde)}} \quad (7.32)$$

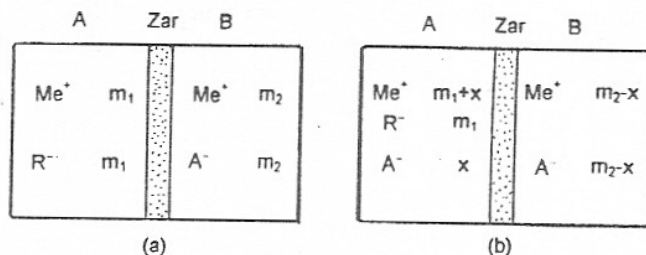
bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıdaki \mathcal{E}_A^0 ve \mathcal{E}_K^0 değerlerinin, farklı çözücülerle yapılmış iki ayrı hidrojen elektrodun standart potansiyelleri olduğu unutulmamalıdır. (Çözücü su ise hidrojen elektrodun standart potansiyeli 0 V'dur. Fakat çözücü su değilse 0 olmaz.) Bu potansiyeller de bağıl değerlerdir. Mutlak değerleri belirlemek mümkün değildir.

SORULAR 7.8

- 1 Sıvı değme gerilimi ne demektir?
- 2 Sıvı değme gerilimi ile difüzyon gerilimi arasında ne fark vardır?
- 3 Sıvı değme geriliminin nasıl hesaplandığını örnekleyerek anlatınız.

7.9 ZAR GERİLİMİ

İki sıvı elektrolit çözeltideki iyonlardan bazılarını geçiren bazılarını geçirmeyen bir zarla ayrılmışlarsa, sıvı fazların arasında özel bir çeşit elektrokimyasal denge oluşur. (Zarların çoğu, özellikle büyük moleküllü organik asit iyonlarını geçirmez.) Bu denge kurulunca, zarın iki yanı arasında ya belirli bir elektriksel potansiyel farkı ortaya çıkar, ya da bir hidrostatik basınç farkı meydana gelir. Bu



ŞEKİL 7.8 Zar dengesinin oluşumu.

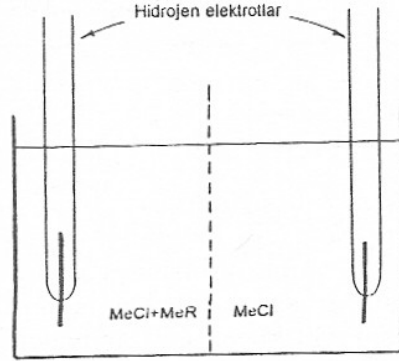
çeşit dengelere **zar dengesi** deniyor. Olayı termodinamik olarak ilk önce inceleyen F. Donnan'ın adıyla, zar dengesine **Donnan dengesi** denildiği de oluyor.

Zar dengesinin oluşumunu somut bir örnek üzerinde göstermek için Me^+R^- ve Me^+A^- elektrolitlerinin sulu çözeltilerinin bir zarla ayrılmış olduğunu düşünelim. Çözücü moleküllerinin, Me^+ katyonunun ve A^- anyonunun zardan geçebildiğini, R^- anyonunun ise geçemediğini varsayalım. Çözeltilerin başlangıçtaki durumu Şekil 7.8a'da gösterilmiştir. Başlangıçta dengesiz olan bu sistemin her iki yanındaki birimlerden kimyasal potansiyeli büyük olanlar öbür yana geçmek ister. Böylece MeA elektroliti sağdan sola geçmek isteyecek ve iyonları zardan geçebildiği için geçecektir de. Bu geçiş denge kuruluncaya kadar sürer. Sol yana geçen MeA 'nın miktarı x mol ise, denge kurulduğu zaman iki yandaki derişimler Şekil 7.8b'de gösterildiği gibi olur. Denge kurulduktan sonra iki yandaki derişimlerin arasında oluşan sabit fark, iki yan arasında oluşan hidrostatik basınç farkının veya elektriksel potansiyel farkının da sabit kalmasını sağlar. Böylece, değeri belirli bir zar gerilimi oluşmuş olur.

Zar gerilimi deneyle belirlenebilir. Bunu yapmak için, zarın iki yanındaki çözeltilere hidrojen elektrotlar daldırılır (Şekil 7.9). Zar dengesi kurulduğu zaman elektrotlar arasındaki potansiyel farkı sıfır olur. (Gerçek potansiyel farkı sıfır değildir ama, bu fark zar gerilimiyle dengelenmektedir. Hidrojen elektrot çifti iki yandaki çözeltiler arasında denge kurulup kurulmadığını gösteren bir indikatör görevi yapmaktadır.) Bundan sonra, zarın iki yanındaki

çözeltiler, tuz köprüleriyle, Cl^- iyonu derişimleri $m_2/(m_1+m_2)$ kadar olan iki özdeş Ag-AgCl elektroda bağlanır ve oluşan karmaşık derişim pilinin gerilimi belirlenir. Bu gerilim zar gerilimine eşittir.

Zar gerilimi özellikle yüksek polimer çözeltilerinin ve kolloidal karışımların incelenmesinde çok işe yarar.



ŞEKLİ 7.9 Zar geriliminin deneyle belirlenmesi.

SORULAR 7.9

- 1 Zar dengesi (Donnan dengesi) ne demektir?
- 2 Zar dengesinin oluşumunu bir örnek üzerinde açıklayınız.
- 3 Zar gerilimi ne demektir? Deneyle nasıl belirlenir?

7.10 TUZ KÖPRÜSÜ

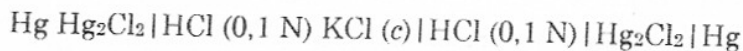
Difüzlenme gerilimini veren (7.29) bağıntısından görüleceği gibi, anyonun taşıma sayısı katyonunkine eşit olan bir elektrolitte difüzlenme gerilimi sıfır olmaktadır. Bundan yararlanarak pillerdeki difüzlenme gerilimini yok etmek veya çok küçültmek olanağı vardır. Bunu sağlamak için **tuz köprüsü** kullanılır. Tuz köprüsü, içine anyon ve katyonun taşıma sayısı hemen hemen eşit olan elektrolitlerin (KCl , NH_4NO_3 , KNO_3 gibi tuzların) derişik çözeltileri doldurulmuş U biçimli ince bir cam borudur. Borunun iki ucu çok az sızıntı yapacak şekilde kapatılmıştır. Bazen boruya agar-agar içinde sıcakta doyurulmuş KCl çözeltisi doldurulmakta, soğuyan çözelti katılaşınca borudan dökülmez hale gelmektedir. Böyle bir köprünün uçlarını rodajlı kapakla kapatmak gerekmez.

Tuz köprüsünün kollarından biri pildeki çözeltilerin birine, öbürü de ikinci çözeltiye daldırılır. Böylece, iki çözeltinin arasında

DİZELGE 7.2 Tuz köprüsünün difüzyon geriliminin, köprüdeki KCl derişimine bağılı olarak değışmesi.

c (M)	0,10	0,20	0,50	1,00	1,75	2,50	3,50
E_d (mV)	26,8	20,0	12,6	8,4	5,2	3,4	1,1

elektriksele bağılantı kurulmuş, fakat çözeltiler birbirine değmemiş olur. Köprüde kullanılan elektroliti oluşturan iyonların taşıma sayıları tam birbirine eşit olursa, pildeki çözeltiyle köprüdeki çözelti arasında difüzyon gerilimi oluşmaz. Ama, taşıma sayıları arasındaki küçük farklar nedeniyle tuz köprüsünün de, çok küçük de olsa bir difüzyon gerilimi vardır. Bu gerilimi belirlemek için, her şeyleriyle birbirinin tıpatıp aynı iki elektrot, tuz köprüsüyle birbirine bağlanır ve elde edilen pilin gerilimi belirlenir. Bir gerilim varsa, bu gerilim tuz köprüsünün difüzyon gerilimidir. Örneğin,



pilinde çeşitli c derişimine sahip tuz köprüleri kullanarak yapılan gerilim belirlemelerinde Dizelge 7.2'deki değıerler elde edilmiştir. Bu değıerlerden görüldüğü gibi, köprüdeki KCl derişimi arttıkça difüzyon gerilimi yok sayılabilecek kadar küçülmektedir. Doymuş KCl çözeltisi (25°C 'de $4,2 \text{ M}$) için, difüzyon gerilimi 1 mV 'dan küçük olur.

SORULAR 7.10

- 1 Tuz köprüsü nedir? Nasıl yapılır?
- 2 Tuz köprüsünde kullanılacak elektrolit nasıl bir özeliğe sahip olmalıdır?
- 3 Tuz köprüsündeki difüzyon gerilimi deneyde nasıl belirlenir? Bu gerilim nasıl küçültülebilir?

7.11 CAM ELEKTROT

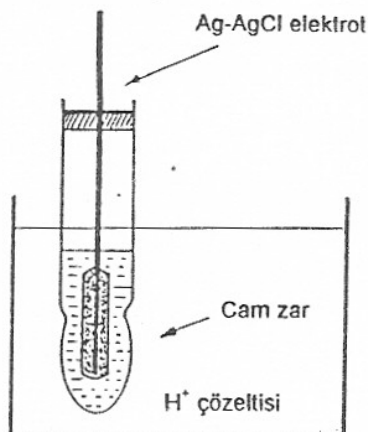
Cam elektrot, diğere elektrotların uygulanamadığı yerlerde de kullanılabildiğı için özel bir önem taşımaktadır. Biçimi ve büyüklüğü çok çeşitli olabilmektedir ama, basitçe Şekil 7.10'daki gibi gösterilebilir. Bu elektrodun şeması şöyle yazılabilir:

$\text{Ag} \mid \text{AgCl} (k) \mid \text{HCl} (1 m) \mid$ Çok ince özel cam.

Cam elektrodu başka bir elektrotla (örneğin Ag-AgCl elektrotla) bağlayarak yapılan pilin gerilimi cam çeperin iki yanındaki H^+ iyonu derişimlerinin farkına bağlı olarak değişir. Kullanılan camın niteliği de cam elektrodun potansiyelini etkiler. Cam zarın iki yüzeyi hiç bir zaman tam özdeş değildir. Dolayısıyla, iki yandaki çözeltilerde H^+ iyonu etkinliği tamamen aynı olsa dahi, çözeltilerden zara geçişte bir potansiyel atlaması görülür. Buna **asimetri potansiyeli** deniyor.

Cam elektrottaki cam zar, iki ayrı çözeltiyi, tuz köprüsündeki KCl'e benzer bir şekilde birleştirir. Ama, tuz köprüsü her çeşit çözeltiyle kullanılabildiği halde, cam zar genellikle hidrojen iyonlarına göre tersinir olan çözeltilerde kullanılabilmektedir.

Cam elektrotta neler olduğu henüz bütün ayrıntılarıyla bilinmiyor. Fakat, cam yüzeyle çözelti arasında bir H^+ alış veriş (camdaki Na^+ iyonlarının çözeltideki H^+ iyonlarıyla yer değiştirmesi) olduğu ve bu nedenle çözeltiyle cam arasında, çözeltideki H^+ iyonlarının derişimine ve camın yapısına bağlı bir potansiyel farkı olduğu söylenebilir. Bu iyon alış verişinin olabilmesi için suyun varlığı gereklidir. Cam zar açıkta kalır ve kurursa, veya derişik sülfürik asit, arı alkol gibi su çekici sıvılara batırılırsa, cam elektrot çalışmaz olur; yeniden çalışabilmesi için saatlerce suda bırakılması gerekir. Derişik baz çözeltileri camı bozacağı için cam elektrot böyle çözeltilere daldırılmamalıdır. Cam zarın çok ince olması, kırılmaması için özen göstermeyi gerektirir. Ayrıca, camın elektriksel direnci



ŞEKİL 7.10 Bir cam elektrot örneği. Çok ince özel bir camdan yapılmış olan baloncunun içinde 1 m HCl çözeltisi vardır ve bunun içine AgCl ile kaplanmış gümüş bir tel daldırılmıştır.

büyük olduğundan, ölçme yapabilmek için akım çoğaltıcı düzeneklerin kullanılması zorunlu olur. Bütün bunlara karşılık, cam elektrot çözeltideki indirgen ve yükseltgen maddelerden etkilenmez ve çok az miktarda çözeltiyle ölçme yapma olanağı sağlar. Bu üstünlükleri nedeniyle de geniş ölçüde kullanılmaktadır.

SORULAR 7.11

- 1 Cam elektrodun yapısı nasıldır? Bu elektrodun potansiyeli nelere bağlıdır?
- 2 Asimetri potansiyeli nedir? Niçin oluşur?
- 3 Cam elektrotta bir potansiyel oluşmasının sebebi ne olabilir?
- 4 Cam elektrodu kullanırken nelere dikkat edilmelidir?
- 5 Cam elektrodun üstün yanları ve kusurları nelerdir?

formül çıkarılmalı!

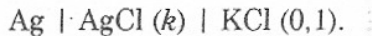
korozyon süresi
elektrokimyasal süre

Gerilim Ölçmelerinin Uygulamaları

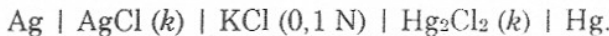
8.1 GERİLİM DEĞERLERİNDEN ETKİNLİK KATSAYISI BELİRLENMESİ

Dizelge 7.1'deki standart bağıl elektrot potansiyellerinden ve (7.13) denkleminde yararlanarak, elektrot çözeltisindeki iyon etkinliği herhangi bir değerde iken elektrot potansiyelinin alacağı değeri hesaplayabildiğimiz gibi, tersine, elektrot potansiyelini deneyde belirleyerek, bu potansiyeli oluşturan iyon etkinliğini de hesaplayabiliriz. Bu yöntem özellikle, çok az çözünen ve dolayısıyla analitik kimya yöntemleriyle belirlenmesi zor olan iyonların etkinliklerini bulmakta çok işe yarar.

Örneğin, AgCl'nin 0,1 N KCl içinde doymuş çözeltisindeki Ag^+ iyonu etkinliğini bulalım. Önce bu çözeltiyi içeren bir elektrot oluşturmamız:



Şimdi bu elektrodun potansiyelini belirlememiz gerekiyor. Bunu yapabilmek için, bu elektrodu potansiyeli bilinen bir elektrotla birleştirerek bir pil yapmak ve bu pilin gerilimini belirlemek yeterlidir. Potansiyeli bilinen elektrot olarak 0,1 N kalomel elektrottan yararlanabiliriz ($\epsilon^0_{\text{kalomel}} = 0,334 \text{ V}$). Böylece sorun şu pilin geriliminin belirlenmesine indirgenmiş olur:



Bu pilin gerilimi belirlenirse 0,046 V değeri bulunur. Buna göre,

(7.1) bağıntısından, $0,046 = 0,334 - \varepsilon_A$ ve $\varepsilon_A = 0,288$ V olarak hesaplanır. Şimdi, (7.13) denkleminde yararlanarak, bu potansiyeli sağlayan gümüş iyonu etkinliğini bulabiliriz. Elektrottaki indirgenme tepkimesi $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ olduğuna göre,

$$0,288 = 0,799 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} \Rightarrow a_{\text{Ag}^+} = 2,2 \times 10^{-9} \text{ m}$$

olarak bulunur. ($\text{Ag} | \text{AgCl}$ elektrot çoğunlukla Cl^- iyonuna göre tersinirmiş gibi düşünülür. Burada Ag^+ iyonuna göre de tersinir olduğu düşünülerek hesap yapılmıştır. İkisi de olabilir.)

İyon etkinliğini böylece belirledikten sonra etkinlik katsayısını da belirleyebiliriz. Bunun için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Fakat en kullanışlı ve güvenilir yöntem, elektrokimyasal yolla, gerilim ölçerek etkinlik katsayısı bulma yöntemidir.

Örnek olarak, HCl 'nin belirli bir m derişimindeki etkinlik katsayısını bulmak istediğimizi düşünelim. Bu çözeltiyi içeren elektrodu kullanarak, $\text{Pt} | \text{H}_2(1 \text{ atm}) | \text{HCl}(m) | \text{AgCl}(k) | \text{Ag}$ gibi bir pil yapılabilir ve bu pilin gerilimi ölçülebilir. Bu pilde toplam olarak $\text{AgCl}(k) + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{Ag} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ tepkimesi meydana geleceğine göre, pil gerilimi için,

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

bağıntısı yazılabilecektir. H_2 basıncı 1 atm olduğuna göre,

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &= \Delta\varepsilon^0 - 0,0592 \log (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \\ &= \Delta\varepsilon^0 - 0,0592 \log (m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-}) (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}) \\ &= \Delta\varepsilon^0 - 0,0592 \log (m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-}) - 0,0592 \log \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

olur. Çözelti çok seyreltik değilse, yani, suyun ayrışmasından gelen hidrojen iyonları yok sayılabiliyorsa, $m_{\text{H}^+} = m_{\text{Cl}^-} = m_{\text{HCl}} = m$ alınabilir. Ayrıca, $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{HCl}}^2$ olduğundan,

$$\Delta\epsilon + 0,0592 \log m^2 = \Delta\epsilon^0 - 0,0592 \log \gamma_{\pm}^2$$

ve buradan da,

$$\Delta\epsilon + 0,1184 \log m = \Delta\epsilon^0 - 0,1184 \log \gamma_{\pm} \quad (8.1)$$

bağıntısı yazılabilir. HCl derişimini ve $\Delta\epsilon^0$ değerini bildiğimize (Dizelge 7.1'den) ve ayrıca $\Delta\epsilon$ değerini potansiyometreyle belirleyebildiğimize göre γ_{\pm} değerini hesaplayabiliriz.

ÖRNEK

Yukarda sözü edilen pilde $m_{\text{HCl}} = 3,215 \times 10^{-3}$ m iken pil gerilimi 0,52053 V olarak belirlenmiştir. Bu derişimdeki HCl çözeltisinin ortalama etkinlik katsayısını bulunuz.

Dizelge 7.1'den $\Delta\epsilon^0 = 0,223 - 0 = 0,223$ V olarak bulunur. Öyleyse, (8.1) bağıntısından,

$$0,5205 + 0,1184 \log 3,215 \times 10^{-3} = 0,223 - 0,1184 \log \gamma_{\pm}$$

$$\gamma_{\pm} = 0,956 \text{ olur.}$$

$\Delta\epsilon^0$ değerini Dizelge 7.1'den belirleyemiyorsak şöyle bir yol izleyebiliriz: Sonsuz seyreltik çözeltilerde etkinlik derişime eşittir. Yani $\log \gamma_{\pm} = 0$ olur. Öyleyse, sonsuz seyreltik çözeltilerde (8.1) bağıntısı,

$$(\Delta\epsilon + 0,1184 \log m)_{m \rightarrow 0} = \Delta\epsilon^0 \quad (8.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemin sol yanının $m \rightarrow 0$ için alacağı değeri bulabilirsek $\Delta\epsilon^0$ değerini de bulmuş oluruz. Bu değeri deneye bulamayız. Fakat çeşitli m derişimlerdeki $\Delta\epsilon$ 'leri belirleyebilir ve bunlardan hesaplayacağımız $\Delta\epsilon + 0,1184 \log m$ değerlerini m 'ye veya $m^{1/2}$ değerlerine karşı grafiğe geçirerek, ekstrapolasyonla bulabiliriz.

ÖRNEKLER

- 1 Pt | H₂ (1 atm) | HCl (m) | AgCl (k) | Ag pilinin çeşitli HCl derişimlerdeki gerilimleri aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

m (m)	0,003215	0,005619	0,009138	0,013407	0,02563	0,1238
$\Delta\epsilon$ (V)	0,52053	0,49257	0,46860	0,44974	0,41824	0,34199.

Bu değerlerden yararlanarak pilin standart gerilimini ve sonra da HCl'nin verilen derişimlerdeki etkinlik katsayılarını hesaplayınız.

$\Delta\epsilon^0$ değerini bulmak için $m^{1/2}$ değerlerine karşı $\Delta\epsilon + 0,1184 \log m$ değerlerini grafiğe geçirmeliyiz. (Hesaplayarak grafiği çiziniz.) Grafikten pilin standart geriliminin 0,2225 V olduğu görülür. (Pildeki hidrojen gazı basıncı 1 atm ve hidrojen elektrodun standart potansiyeli 0 V olduğuna göre, bulduğumuz $\Delta\epsilon^0$ değeri aynı zamanda Ag-AgCl elektrodun standart potansiyeline eşit olur. Böylece, Ag-AgCl elektrodun standart potansiyeli de belirlenebilir.)

Pilin standart gerilimini bulduğumuza ve çeşitli HCl derişimlerindeki gerilimleri bildiğimize göre şimdi artık (8.1) denkleminde HCl'nin çeşitli derişimlerdeki etkinlik katsayılarını hesaplayabiliriz: 0,948; 0,931; 0,914; 0,900; 0,867 ve 0,791. (Hesapları yapınız.)

2 Cu | CuCl₂ (m) | AgCl (k) | Ag pilinin 25°C'deki gerilimi, $m_1 = 10^{-4}$ iken $\Delta\epsilon_1 = 0,191$ V, $m_2 = 0,2$ iken $\Delta\epsilon_2 = -0,074$ V olarak belirlenmiştir. 0,2 m CuCl₂ çözeltisinin ortalama etkinlik katsayısını hesaplayınız.

Pil tepkimesi $\text{Cu} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{Cu}^{+2} (m) + 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- (2m)$ şeklindedir. Öyleyse Nernst denklemini uygulayarak,

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= \Delta\epsilon^0 - \frac{0,0592}{2} \log a_{\text{Cu}^{+2}} a_{\text{Cl}^-}^2 \\ &= \Delta\epsilon^0 - 0,0296 (\log m_{\text{Cu}^{+2}} m_{\text{Cl}^-}^2 + \log \gamma_{\text{Cu}^{+2}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2) \\ &= \Delta\epsilon^0 - 0,0296 (\log 4m^3 + \log \gamma_{\pm}^3) \\ &= \Delta\epsilon^0 - 0,0888 (\log 1,587m + \log \gamma_{\pm})\end{aligned}$$

bağıntısı elde edilir. $\Delta\epsilon^0$ biliniyorsa, bu bağıntıdan, $m = 0,2$ için γ_{\pm} değeri hesaplanabilir. Ama $\Delta\epsilon^0$ verilmemiştir. Öyleyse, bağıntıyı iki derişim için iki defa yazarak ve $\Delta\epsilon^0$ 'ları eşitleyerek, $\Delta\epsilon^0$ içermeyen yeni bir bağıntı elde edebiliriz:

$$\Delta\epsilon_1 + 0,0888 [\log 1,587m_1 + \log (\gamma_{\pm})_1] = \Delta\epsilon_2 + 0,0888 [\log 1,587m_2 + \log (\gamma_{\pm})_2].$$

m_1 çok küçük olduğu için $(\gamma_{\pm})_1 = 1$ alınabilir ve bağıntı biraz basitleştirilebilir. Öyleyse,

$$0,191 + 0,0888 \log 1,587 \times 10^{-4} = -0,074 + 0,0888 [\log (1,587 \times 0,2) + \log (\gamma_{\pm})_2]$$

yazar ve $\gamma_{\pm} = 0,482$ değerini hesaplarız.

- 3 Zn | ZnCl₂ (m = 0,0102) | AgCl | Ag pilinin 25°C'deki gerilimi 1,1566 V olarak ölçülmüştür. Dizelge 7.1'den yararlanarak, ZnCl₂'nin bu çözeltideki ortalama etkinlik katsayısını hesaplayınız.

Pil tepkimesi: $2\text{AgCl} + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- (2m) + \text{Zn}^{+2} (m)$.

$$\Delta \varepsilon^0 = 0,223 - (-0,763) = 0,986 \text{ V.}$$

$$1,1566 = 0,986 - 0,0296 \log [0,0102 (2 \times 0,0102)^2] - 0,0296 \log \gamma_{\pm}^3$$

$$\gamma_{\pm} = 0,741.$$

SORUNLAR 8.1

- 1 Au | AuI (k) | HI (m) | H₂ (1 atm) | Pt pilinde, 25°C'de, derişim 10⁻⁴ m iken gerilim -0,97 V, derişim 3,0 m iken gerilim -0,41 V olmaktadır. HI'nin 3,0 m çözeltideki etkinlik katsayısını hesaplayınız.
- 2 Cd | CdI₂ (a) | AgI (k) | Ag pilinin 25°C'deki gerilimi 0,2860 V'tur. Dizelge 7.1'den yararlanarak çözeltideki iyonların ortalama etkinliğini ($m\gamma_{\pm}$ 'yi) hesaplayınız.
- 3 Zn | ZnCl₂ (c) | AgCl (k) | Ag pilinin gerilimi ZnCl₂ derişimiyle aşağıdaki gibi değişmektedir.

c (M)	0,000772	0,001253	0,001453	0,003112	0,006022	0,01021
$\Delta \varepsilon$ (V)	1,2475	1,2289	1,2219	1,1953	1,1742	1,1558.

- (a) Bu verilerden yararlanarak, grafik çizme yoluyla pilin standart gerilimini bulunuz.
- (b) Grafikten bulacağınız standart gerilim değerini Dizelge 7.1'den hesaplayacağınız değerle karşılaştırınız.
- (c) ZnCl₂'nin verilen derişimlerdeki etkinlik katsayısını hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

- 1 1,79. 2 0,254.
- 3 (a) 0,986 V; (b) 0,986 V;
(c) 0,431; 0,925; 0,955; 0,897; 0,794; 0,753.

8.2 GERİLİM DEĞERLERİNDEN İYON DEĞERLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bir elektrotta bulunan iyonların derişimindeki değişimin elektrot potansiyelini de değiştirdiğini biliyoruz (Kesim 7.4). Bundan yararlanarak çözeltideki iyonların değerliklerini bulabiliriz. Bunun için, iyon derişimi belirli bir oranda (örneğin 10 kat) değiştirilince

gerilimin ne kadar değiştiği belirlenir. Bu derişim değişmesi (7.12) denkleminde uygulanarak gerilim değişmesini kuramsal olarak veren bir bağıntı elde edilir. Kuramsal bağıntıyla denel değer karşılaştırılarak iyon değeri bulunabilir.

Örneğin, $M \rightarrow M^{+n} +$ ne tepkimesine göre çalışan bir elektrotta, tepkimeye giren birimlerden birinin derişimi sabit tutulup öbürünün 10 kat yapılırsa, gerilimdeki değişme kuramsal olarak,

$$\Delta(\Delta\epsilon) = \Delta\epsilon_2 - \Delta\epsilon_1 = -0,0592/n$$

bağıntısından hesaplanabilecektir (bu bağıntıyı çıkarınız). Derişim aynı oranda değiştirildiği zaman deneyle belirlenen gerilim değişimi ise $-0,0296$ V kadar olmaktadır. Öyleyse, $-0,0296 = -0,0592/n$ yazılıp $n = 2$ olarak bulunur.

ÖRNEK

Cıva nitratla yapılan bir elektrodun potansiyeli derişimin 10 defa azalmasıyla $0,0296$ V kadar değişiyor. Bundan, çözeltideki cıva iyonunun yapısı hakkında nasıl bir sonuç çıkarabilirsiniz?

Cıva iyonu Hg^{+} biçiminde olsaydı, derişimin 10 defa azalmasıyla $0,0592/1 = 0,0592$ V kadar bir potansiyel azalması beklenirdi. Oysa, elektrot potansiyelindeki azalma $0,0296$ V'tur. Demek ki iyon değeri $n = 2$ olmalıdır. (Gerçekte diğer bazı denel veriler cıva iyonunun yapısının Hg^{+2} şeklinde olamayacağını göstermektedir. Öyleyse, çözeltideki cıva iyonları Hg^{+2} şeklinde olmalıdır. Buna göre de, cıva nitratın formülü $HgNO_3$ şeklinde değil $Hg_2(NO_3)_2$ şeklinde yazılmalıdır.)

8.3 GERİLİM DEĞERLERİNDEN

DENGE SABİTİ VE

ÇÖZÜNÜRLÜK BELİRLENMESİ

Dizelge 7.1'deki standart elektrot potansiyellerinden ve (7.4) bağıntısından yararlanarak kimyasal tepkimelerdeki standart serbest enerji değişimleri kolayca hesaplanabilir. Serbest enerji değişimi bir tepkimenin hangi yöne doğru ve hangi miktarda

yürüyeceği hakkında bilgi verir ama, çoğunlukla, serbest enerji değişimi yerine tepkimenin denge sabitini bilmek daha uygun görülür.

(7.12) bağıntısından yararlanarak bir tepkimenin denge sabiti de bulunabilir. Pildeki tepkimeler dengeye vardığı zaman, yani pil gerilimi 0 V olduğu zaman, (7.12) denklemindeki Q yerine denge sabiti K yazılabilir: $0 = \Delta \varepsilon^0 - (0,0592/n) \log K$. Buradan,

$$\log K = \frac{n\Delta \varepsilon^0}{0,0592} \quad (8.3)$$

bağıntısı elde edilir. Yani, denge sabitini bulmak istediğimiz tepkimeyi veren bir pilin standart gerilimini bulabiliyorsak, tepkimenin denge sabitini kolayca hesaplayabiliriz.

ÖRNEKLER

- 1 $\text{Zn (k)} + \text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{Cu (k)}$ tepkimesinin 25°C 'deki denge sabitini hesaplayınız.

Bu tepkime $\text{Zn} | \text{Zn}^{+2} | \text{Cu}^{+2} | \text{Cu}$ pilinde olur. Bu pilin standart gerilimi Dizelge 7.1'den 1,100 V olarak bulunabilir. Öyleyse, tepkimenin 25°C 'deki denge sabiti, $\log K = 2 \times 1,100 / 0,0592 = 37,16 \Rightarrow K = 1,5 \times 10^{37}$ olarak bulunacaktır. (Denge sabitinin bu kadar büyük olması Zn^{+2} derişiminin Cu^{+2} derişiminden çok büyük olduğunu, yani tepkimenin tamamen sağa yöneleceğini gösterir. Ayrıca, standart pil gerilimi artı olduğuna göre, tepkimenin kendiliğinden olacağını da söyleyebiliriz.)

- 2 Fe^{+3} iyonları Zn ile indirgenebilir mi? İndirgenirse hangi oranda indirgenir?

Olup olmayacağını araştıracağımız tepkime $\text{Fe}^{+3} + \frac{1}{2}\text{Zn} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \frac{1}{2}\text{Zn}^{+2}$ tepkimesidir. Bu tepkime, $\text{Zn} | \text{Zn}^{+2} || \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2} | \text{Pt}$ pilinde oluşabilir. Bu pilin standart gerilimi 1,534 V'tur. Buna göre, denge sabiti (5.24) denkleminde $8,3 \times 10^{25}$ olarak bulunur. Demek ki, tepkime kendiliğinden, çok büyük bir oranda sağa doğru yürüyecek, yani Fe^{+3} 'ün tamamı çinko tarafından Fe^{+2} haline indirgenecektir.

- 3 Fe^{+3} çözeltisine Sn^{+2} çözeltisi karıştırılırsa bir tepkime olur mu? (İki çözeltinin de standart olduğunu varsayınız.)

Olmaması beklenen tepkime $\text{Sn}^{+2} + 2\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Sn}^{+4} + 2\text{Fe}^{+2}$ tepkimesidir. Bu tepkime $\text{Pt} | \text{Sn}^{+2}, \text{Sn}^{+4} || \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3} | \text{Pt}$ pilinde olur. Bu pilin standart gerilimi 0,62 V olduğuna göre denge sabiti $8,9 \times 10^{20}$ kadar olmalıdır. Yani, hemen bütün Fe^{+3} iyonları kendiliğinden Fe^{+2} haline indirgenecek, bu arada Sn^{+2} iyonları yükseltgenerek Sn^{+4} e dönüşeceklerdir.

- 4 $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Ag} (k) + \text{Fe}^{+3}$ tepkimesi hangi yöne doğru ve hangi oranda yürür? (İyon etkinliklerinin 1 olduğunu varsayınız.)

Bu tepkimeyi veren pilin (pili yazınız) standart gerilimi 0,028 V, dolayısıyla denge sabiti 2,97'dir (hesapları yapınız). Buna göre, tepkime kendiliğinden sağa doğru yürür. Ancak, soldaki iyonlar da dengede oldukça çok miktarda bulunmaktadır. Dolayısıyla tepkime kolayca sola döndürülebilir. Örneğin, çözeltiye rodanür iyonları (SCN^-) katarak, Ag^+ iyonları AgSCN çökeleği halinde çözeltiden ayrılırsa, gümüş iyonlarının etkinliği azalacağından, denge sabitinin sağlanabilmesi için Fe^{+2} iyonlarının etkinliğinin artması, yani tepkimenin sola dönmesi beklenir. Gerçekten de öyle olur. Bu olay, iyon etkinliğinin 1'in altına düşmesiyle elektrot potansiyelinin değiştiği ve öbür elektrodunkinin altına düştüğü şeklinde de açıklanabilir. Bu durumda pil gerilimi eksi olur ve tepkime sola doğru yürür. Demek ki, bir tepkimenin kesinlikle bir yana doğru yürümesi için, elektrot potansiyelleri arasındaki fark oldukça büyük olmalıdır.

Yukarıdaki örneklerde, standart elektrot potansiyelleri biliniyorken pil tepkimesinin denge sabitini nasıl hesaplayabileceğimizi gördük. Tersine, denge sabitini başka herhangi bir yolla bulursak standart elektrot potansiyellerini de belirleyebiliriz.

ÖRNEK

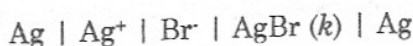
İnce toz halinde metalik kurşun ve kalay, içinde kalay perklorat ve kurşun perklorat çözölmüş bir çözeltiye katılırsa $\text{Sn} (k) + \text{Pb}^{+2} \rightarrow \text{Sn}^{+2} + \text{Pb} (k)$ tepkimesi meydana gelir. Böyle bir karışımdaki Sn^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının miktarı denge kurulduğu zaman belirlenmiş ve $c_{\text{Sn}^{+2}}/c_{\text{Pb}^{+2}}$ oranının (yaklaşık denge sabitinin) 2,98 olduğu görülmüştür. Kurşun elektrodun standart potansiyeli -0,126 V olarak bilindiğine göre, kalay elektrodun 25°C 'deki standart potansiyelini bulunuz.

$$\log K = \log 2,98 = 2\Delta\epsilon^0/0,0592 \Rightarrow \Delta\epsilon^0 = 0,014 \text{ V.}$$

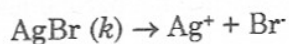
$$\Delta\epsilon^0 = \epsilon^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \epsilon^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} \Rightarrow 0,014 = -0,126 - \epsilon^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$$

$$\epsilon^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,140 \text{ V.}$$

Az çözünen tuzlar için çözünme olayı dengeye varan bir tepkime olarak düşünülebilir. Dolayısıyla, (8.3) bağıntısından yararlanarak çözünme olayının denge sabitini (çözünürlük çarpımını) hesaplamak mümkündür. Örneğin,



pilinde toplam olarak AgBr'nin çözünme tepkimesi olan



tepkimesi olmaktadır. Öyleyse, pilde olan bu tepkimenin denge sabitini bulmakla, AgBr'nin çözünürlük çarpımı K_c 'yi bulmuş oluruz:

$$\log K_c = 1 (0,071 - 0,799) / 0,0592 \Rightarrow K_c = 5,0 \times 10^{-13}.$$

SORULAR-SORUNLAR 8.3

- 1 Bir tepkimenin kendiliğinden olup olmayacağını ve hangi oranda olacağını gerilim belirleyerek nasıl anlayabilirsiniz?
- 2 Pil tepkimelerinin standart serbest enerji değişimleri ve denge sabitleri standart elektrot potansiyellerinden yararlanarak nasıl belirlenir?
- 3 Dize 7.1'deki verilerden yararlanarak $2\text{Hg} + 2\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Hg}_2^{+2} + 2\text{Fe}^{+2}$ tepkimesinin kendiliğinden olup olmayacağını bulunuz ve denge sabitini hesaplayınız.
- 4 Dize 7.1'deki verilerden yararlanarak $\text{Pt} \mid \text{Hg}_2^{+2}, \text{Hg}^{+2} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$ pilinin akım verip veremeyeceğini araştırınız. Bu pilin çalışması tepkimeye giren maddelerin hepsi bitinceye kadar sürer mi? Neden?
- 5 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{Cu} (k)$ tepkimesinin 25°C 'deki denge sabiti $1,646 \times 10^6$ olarak biliniyor.

(a) Bu tepkime hangi pilde olur?

(b) Bu pilin standart gerilimi ne kadardır?

(c) $\epsilon_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0,153 \text{ V}$ olarak verildiğine göre, $\text{Cu}^{+2} \mid \text{Cu}$ elektrodun standart potansiyelini bulunuz.

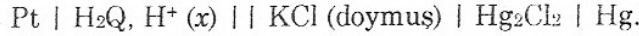
- 6 (a) $\text{Fe}^{+2} + \frac{1}{2}\text{Br}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{Br}^-$ tepkimesi hangi pilde olur?
 (b) Bu pilin 25°C 'deki $\Delta\epsilon^0$, ΔG^0 ve K değerleri ne kadardır?
 (c) $2\text{Fe}^{+2} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{+3} + 2\text{Br}^-$ tepkimesi için $\Delta\epsilon^0$, ΔG^0 ve K değerleri ne kadardır?
- 7 (a) Metalik gümüş ve bakır ile, standart gümüş nitrat ve bakır nitrat çözeltilerinden nasıl bir pil yapabilirsiniz?
 (b) Bu pilde nasıl bir tepkime olur?
 (c) Tepkimenin denge sabitini hesaplayınız.
- 8 Dizelge 7.1'deki verilerden yararlanarak PbSO_4 'ün 25°C 'deki çözünürlük çarpımını hesaplayınız.
- 9 Dizelge 7.1'deki verilerden yararlanarak AgCl 'nin 25°C 'deki çözünürlük çarpımını hesaplayınız.
- 10 $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}(m=0,05); \gamma_{\pm}=0,840||\text{KNO}_3|\text{AgNO}_3(m=0,1; \gamma_{\pm}=0,723)|\text{Ag}$ pilinin gerilimi $0,4312\text{ V}$ olarak bilindiğine göre AgCl 'nin çözünürlük çarpımını hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

- 3 0,22.
- 4 Kendiliğinden çalışmaz. Ters tepkime olur ve tepkenler hemen bütünüyle tükenir.
- 5 (a) $\text{Pt} | \text{Cu}^+, \text{Cu}^{+2} || \text{Cu}^+ | \text{Cu}$; (b) $0,3680\text{ V}$; (c) $0,521\text{ V}$.
- 6 (a) $\text{Pt} | \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3} || \text{Br}^- | \text{Br}_2 | \text{Pt}$; (b) $0,295\text{ V}$; $-28,5\text{ kJ}$; $9,61 \times 10^4$.
 (c) $0,295\text{ V}$; $-56,9\text{ kJ}$; $9,24 \times 10^9$.
- 7 (a) $\text{Cu} | \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$; (b) $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{Ag}$;
 (c) $4,1 \times 10^{15}$.
- 8 $1,35 \times 10^{-8}$. 9 $1,86 \times 10^{-10}$. 10 $1,58 \times 10^{-10}$.

8.4 GERİLİM DEĞERLERİNDEN pH BELİRLENMESİ

Kesim 5.7'de pH'yı tanımlamış, ayrıca, derişik çözeltilerde etkinliğe dayanan bir pH_a kavramının kullanılmasının daha uygun olduğunu belirtmiştik. Potansiyometrik yöntemlerle pH_a kolayca belirlenebilir. pH_a 'sı belirlenecek çözeltiye biraz kinhidron karıştırılır ve bir de platin tel veya levha daldırılırsa bir kinhidron elektrot elde edilir. Bu elektrodu doymuş kalomel elektrotla birleştirerek bir pil oluşturabiliriz:



Bu pilin gerilimi potansiyometreyle kolayca belirlenebilir. Pilde $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{Q} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{Q} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ tepkimesi olduğuna göre, pil gerilimini veren bağıntı,

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}^0 - \frac{0,0592}{2} \log a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2$$

şeklindedir. Bunu açarak,

$$\Delta\mathcal{E} = (\mathcal{E}_{\text{kal}}^0 - \mathcal{E}_{\text{kin}}^0) - 0,0592 \log a_{\text{H}^+} - 0,0592 \log a_{\text{Cl}^-}$$

bağıntısını elde ederiz. Bu bağıntıdaki son terimin yerine, kalomel elektrodun potansiyelini veren $\mathcal{E}_{\text{kal}} = \mathcal{E}_{\text{kal}}^0 - 0,0592 \log a_{\text{Cl}^-}$ eşitliğine göre $\mathcal{E}_{\text{kal}} - \mathcal{E}_{\text{kal}}^0$ yazabiliriz. Bunu yapıp bağıntıyı düzenlersek,

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{kal}} - \mathcal{E}_{\text{kin}} - 0,0592 \log a_{\text{H}^+}$$

eşitliğini elde ederiz. Doymuş kalomel elektrodun 25°C 'deki potansiyeli 0,2446 V, standart kinhidron elektrodun potansiyeli ise 0,6996 V'tur. Öyleyse, $\Delta\mathcal{E} = 0,2446 - 0,6996 + 0,0592 \text{ pH}_a$ olacak ve buna göre,

$$\text{pH}_a = (\Delta\mathcal{E} + 0,4550) / 0,0592 \quad (8.4)$$

eşitliği yazılabilecektir. $\Delta\mathcal{E}$ 'yi deneyle belirleyebildiğimize göre pH_a 'yı bu bağıntıdan hesaplayabiliriz. (Çözelti seyreltikse pH_a yerine pH da yazılabilir.)

Kuşkusuz, kinhidron elektrot yerine, hidrojen iyonuna göre tersinir başka bir elektrot (hidrojen elektrot, cam elektrot, vb) da kullanılabilir. Hidrojen elektrot kullanılırsa, pH_a 'yı veren bağıntı,

$$\text{pH}_a = (\Delta\mathcal{E} - 0,2446) / 0,0592 \quad (8.5)$$

şeklini alır (bu bağıntıyı çıkarımız). Cam elektrot kullanılacaksa, önce cam elektrodu pH'sı bilinen bir çözeltiye daldırarak aleti

ayarlamak, sonra pH'sı belirlenecek çözeltiyi kullanmak gerekir.

Kinhidron veya hidrojen elektrot kullanarak pH belirleme yöntemi basittir ve her laboratuvarında uygulanabilir. Fakat bu yöntemde oldukça büyük belirsizlikler ortaya çıkmaktadır. Bu belirsizlikler difüzyon geriliminin varlığından doğabildiği gibi, kullanılan standart çözeltilerin kuşku olmasından da doğabilir.

SORULAR 8.4

- 1 Bir çözeltinin pH'sını kinhidron elektrot kullanarak nasıl belirleyebilirsiniz? Ayrıntılarıyla açıklayınız. pH'yı hesaplamakta kullanılacak bağıntı nasıldır? Bu bağıntının nereden geldiğini açıklayınız.
- 2 Kinhidron elektrot yerine hidrojen elektrot kullanıldığı takdirde pH'yı nasıl bir bağıntıyla hesaplayabilirsiniz? Bu bağıntının nereden geldiğini açıklayınız.
- 3 Kinhidron veya hidrojen elektrotla pH belirlenmesi yönteminin kusuru nedir? Deney sonunda elde edilen pH değerlerindeki belirsizlikler nereden kaynaklanmaktadır?

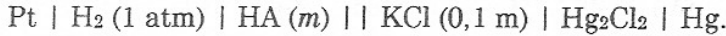
8.5 POTANSİYOMETRİK TİTRASYON

Elektrotlarından birinde titre etmek istediğimiz çözeltiyi içeren bir pilin geriliminde titrasyon sırasında görülen değişimleri izleyerek eşdeğerlik noktasını belirleme yöntemine **potansiyometrik titrasyon** deniyor. Bu yöntem, nötralleşme, yükseltgenme-indirgenme, çökelme ve kompleks oluşumu tepkimelerine uygulanabilir.

İndikatör yardımıyla yapılan titrasyonlarda, titrasyonun bittiği indikatörün renginin değişmesinden anlaşılır. Potansiyometrik titrasyonda ise, eşdeğerlik noktasını bulabilmek için bazı hesaplar yapmak ve grafikler çizmek gerekir. Bu sakıncasına karşın potansiyometrik titrasyonun birçok üstünlüğü de vardır. Örneğin, indikatörün renginin ayırt edilemeyeceği durumlarda (renkli, bulanık, kirli veya çok seyreltik çözeltilerde) potansiyometrik titrasyon rahatlıkla yapılabilir. Ayrıca, olayın baştan sona izlenmesine olanak sağladığı için

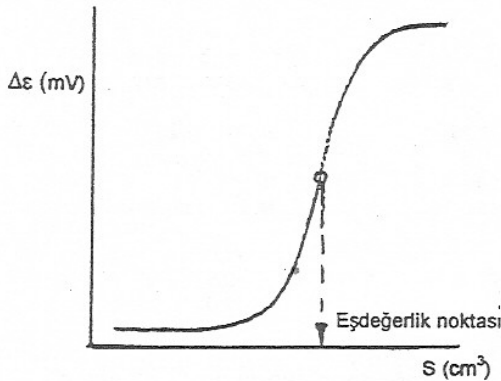
potansiyometrik titrasyon yan tepkimelerin ve bozucu tepkimelerin ortaya çıkarılmasını kolaylaştırır. Bundan başka, aynı bir çözeltideki çeşitli maddeleri arka arkaya titre etmek, titrasyon eğrilerinden yararlanarak ayrışma ve çözünürlük sabitlerini belirlemek gibi olanaklar da sağlar.

Bir asit çözeltisini baz çözeltisiyle titre etmek istediğimizi düşünelim. Titrasyonu potansiyometrik yolla gerçekleştirebilmek için titre edeceğimiz asit çözeltisini de içeren bir pil oluşturmamız gerekir. Asit çözeltisini, hidrojen iyonlarına tersinir bir elektrot içinde kullanabiliriz. Bu elektrodun karşısına bir karşılaştırma elektrodu (örneğin kalomel elektrot) koyarak istediğimiz pili elde ederiz:



(Bu pile göre, titrasyon düzeneğini gösteren bir şekil çiziniz.)

Titrasyon sırasında soldaki elektroda ayarlı baz çözeltisi katıldıkça hidrojen iyonu derişimi azalır ve buna bağlı olarak pilin gerilimi değişir. Gerilim değişmesini potansiyometreyle izleyerek, katılan baz çözeltisinin miktarına karşı gerilim değerlerini gösteren bir grafik çizebiliriz. Grafikte ortaya çıkan eğri, asidin veya bazın gerçek veya potansiyel bir elektrolit olmasına göre biraz değişik biçimler alabilse de, genellikle Şekil 8.1'deki eğrinin görünümündedir.



Titrasyon eğrisine bakarak bitim noktasında harcanan baz miktarını bulabiliriz. Bunun için, eğrinin dönüm noktasından bir dik inilir; bu dikin absis eksenini kestiği nokta okunur. Ama, bu şekilde, eğrinin dönüm noktasını incelikle

ŞEKİL 8.1 Tipik bir potansiyometrik titrasyon eğrisi.

belirlemek pek mümkün olmaz. Dönüm noktasının yakınlarında gerilimin değişme hızı çok büyük olduğu için (yani katılan çok küçük baz miktarlarına karşılık gerilimde büyük değişmeler olduğu için) bu bölgede yan yana denel noktalar elde etmek ve eğriyi inceliklerle çizmek mümkün olmaz. Bu nedenle, birinci ve hatta ikinci türev eğrisini çizmek ve eşdeğerlik noktasını bu eğrilerin grafiğinden okumak yoluna gidilir.

ÖRNEK

Bir HCl çözeltisinin NaOH çözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edilmesi sırasında aşağıdaki gerilim değerleri elde edilmiştir.

$S_{\text{NaOH}} \text{ (cm}^3\text{)}$	18,5	19,0	19,5	20,5	21,0	21,5
$\Delta \varepsilon \text{ (mV)}$	46	56	80	485	504	512

Eşdeğerlik noktasındaki NaOH sarfiyatını bulunuz.

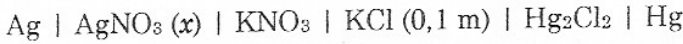
Eşdeğerlik noktasının 19,5 ile 20,5 arasında olduğu açıkça görülüyor. (Bu aralıkta gerilim sıçraması olduğu verilen değerlerden anlaşılmaktadır. Şekil 8.1'deki gibi bir grafik çizerek durumu açıkça görebilirsiniz.) Fakat eşdeğerlik noktasını inceliklerle bulmak ve buradan bir dik inerek NaOH sarfiyatını okumak verilen değerlerle mümkün değildir. Bu nedenle, birinci ve sonra da ikinci türev eğrilerini çizmek yoluna gidilir. Birinci türev değerlerini [yani $d(\Delta \varepsilon)/dS$ değerlerini] yaklaşık olarak, verilen $\Delta \varepsilon$ ve S_{NaOH} değerlerinden yararlanarak $\Delta(\Delta \varepsilon)/\Delta S$ biçiminde hesaplayabiliriz. Sonra da, hesapladığımız birinci türev değerlerinden yararlanarak, $\Delta^2(\Delta \varepsilon)/\Delta S^2$ ikinci türev değerlerini bulabiliriz:

S_{NaOH}	18,5	19,0	19,5	20,5	21,0	21,5
$\Delta \varepsilon$	46	56	80	485	504	512
		✓	✓		✓	✓
$(S_A + S_B)/2 = s$		18,75	19,25		20,75	21,25
ΔS		0,5	0,5		0,5	0,5
$\Delta(\Delta \varepsilon)$		10	24		19	8
$\Delta(\Delta \varepsilon)/\Delta S$		20,0	48,0		38,0	16,0
			✓		✓	
$(S_A + S_B)/2$		19,0			21,0	
ΔS^2		0,5			0,5	
$\Delta^2(\Delta \varepsilon)$		28,0			-22,0	
$\Delta^2(\Delta \varepsilon)/\Delta S^2$		56,0			-44,0	

İkinci türev değerlerini $(S_A + S_B)/2$ değerlerine karşı grafiğe geçirip elde edeceğimiz iki noktayı bir doğru ile birleştirirsek eşdeğerlik

noktasındaki sarfiyatı $20,15 \text{ cm}^3$ olarak okuyabiliriz (bu grafiği çiziniz). Kuşkusuz, birinci türev değerlerini $(S_A + S_B)/2$ değerlerine karşı grafiğe geçirerek elde edeceğimiz eğrinin maksimum noktasından bir dik inerek de, eşdeğerlik noktasındaki NaOH sarfiyatını okuyabiliriz. Fakat maksimum noktasının yeri belirsiz olduğundan bu yolla elde edilen değer biraz belirsiz olur (birinci türev grafiğini de çizerek durumu görünüz).

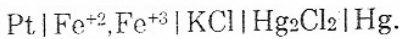
Asit-baz titrasyonlarından başka, çökelme ile sonuçlanan titrasyonları da potansiyometrik yolla gerçekleştirme olanağı vardır. Örneğin, bir gümüş nitrat çözeltisindeki gümüş nitrat miktarını, potansiyometrik yöntemle, NaCl çözeltisiyle titre ederek bulmak istiyorsak,



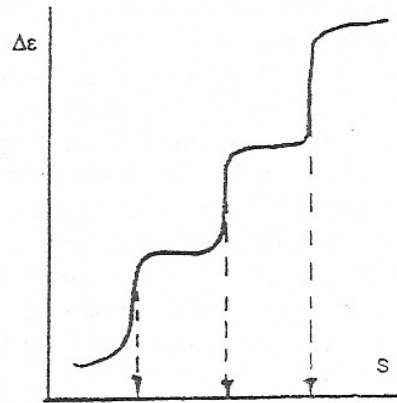
gibi bir pil yapmalıyız. Soldaki elektroda NaCl çözeltisi katıldıkça AgCl çöker, Ag^+ derişimi azalır ve pilin gerilimi değişir. Bu değişimi belirleyerek çizilen titrasyon eğrisinden NaCl sarfiyatı bulunur.

Elektrolit çözeltisinin içinde katılan madde ile çökebilen birkaç iyon bulunuyorsa, titrasyon sırasında bunlar art arda çöker ve dolayısıyla titrasyon eğrisi Şekil 8.2'deki gibi basamaklı bir görünüm alır. Dönüm noktalarının her birindeki sarfiyat değerleri okunarak çözeltideki iyonların miktarı kolayca bulunabilir.

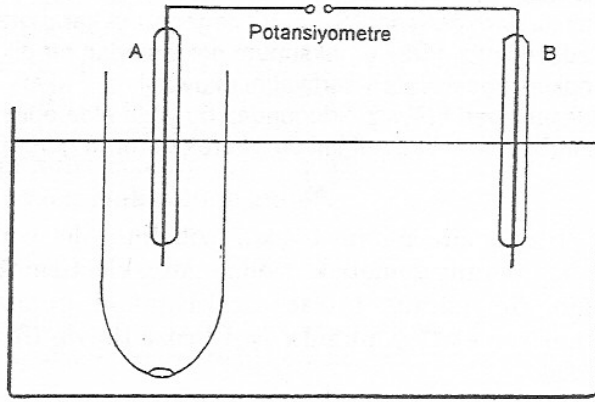
Yükseltgenme-indirgenme titrasyonları da, uygun bir elektrot kullanılarak, potansiyometrik yöntemle gerçekleştirilebilir. Örneğin, Fe^{+2} iyonları Ce^{+4} iyonlarıyla titre edilecekse şöyle bir pil yapılmalıdır:



Titrasyon sırasında Fe^{+2} azalır,



ŞEKİL 8.2 Birden çok iyonun titrasyon eğrisi.



ŞEKİL 8.3 Diferansiyel potansiyometrik titrasyon düzeneği.

Fe^{+3} çoğalır. Dolayısıyla pil gerilimi değişir. Değişim izlenerek titrasyonun sonucu belirlenir.

Birinci türev değerlerini ayrıca hesaplamak yerine deney sırasında doğrudan elde etmek olanağı da vardır. Bunun için kullanılan düzenek biraz değişiktir (Şekil 8.3). Bu düzenepteki pil bir derişim pilidir. Titre edilecek çözeltinin içinde, bu çözeltiye göre tersinir ve birbirinin aynı iki elektrot oluşturulur (A ve B). Bu elektrotların arasındaki potansiyel farkı ölçülür. Potansiyel farkının başlangıçta sıfır olacağı açıktır. Büretten çözelti katıldıkça beherdeki elektrolit derişimi değişir. Ama, cam boruyla çevrili A elektrodundaki çözelti derişimi değişmez. Dolayısıyla A ve B elektrotları arasında bir gerilim oluşur. Bu gerilim potansiyometreyle belirlenir. Sonra, A elektrodundaki çözelti, ya sallayarak ya da hava üfleyerek küçük C deliğinden dışarı çıkarılır. İki çözelti karışıp derişim farkı ortadan kalkınca gerilim yine sıfır olur. Sonra yine büretten çözelti katılır, gerilim belirlenir, vb. Bu yöntemle, art arda oluşan çözeltilerin gerilimleri arasındaki farklar, yani, $\Delta(\Delta\epsilon)$ değerleri bulunmuş olur. Bu değerler S' lere karşı grafiğe geçirilir ve elde edilen birinci türev eğrisinin maksimumuna karşı gelen S değeri okunur. Bu yöntemle **diferansiyel potansiyometrik titrasyon** yöntemi denmektedir.

SORULAR 8.5

- 1 Potansiyometrik titrasyon ne demektir? Nasıl yapılır?
- 2 Potansiyometrik titrasyonlarda nasıl bir eğri elde edilir? Sonuç bu eğriden nasıl okunur?
- 3 Potansiyometrik titrasyon eğrisinden sonucun okunmasında nasıl bir belirsizlik vardır? Bu belirsizliği gidermek için ne yapılır? Birinci ve ikinci türev eğrilerinin biçimi nasıldır? Bu eğrilerden sonuç nasıl okunur?
- 4 Potansiyometrik titrasyon yöntemi hangi çeşit titrasyonlara uygulanabilir? Örnekleyniz ve titrasyon düzeneğinin şemasını yazınız.
- 5 Birden çok maddenin bir arada titrasyonunda potansiyometrik titrasyon eğrisi nasıl bir görünüm alır? Sonuç bu eğriden nasıl okunur?
- 6 Diferansiyel potansiyometrik titrasyon ne demektir? Nasıl yapılır? Sonuç nasıl elde edilir?

Elektrokimyasal Enerji Kaynakları

Genel olarak, kendiliğinden çalışan bütün elektrokimyasal piller birer elektrik enerjisi kaynağıdır. Elektrotlar bir iletkenle bağlanırsa, potansiyel farkı nedeniyle, elektronlar daha eksi olan elektrottan öbür elektroda doğru sürüklenir. Elektrotlardaki yük dengesi böylece bozulunca, ara yüzlerde dengeyi yeniden sağlayacak kimyasal tepkimeler oluşur. Dış devreye verilen elektrik enerjisinin kaynağı pilde oluşan kimyasal tepkimelerin enerjisidir.

Bütün elektrokimyasal piller elektrik enerjisi kaynağıdır ama, kullanılmaya uygun pillerin sayısı çeşitli nedenlerle çok azdır. Bir kere, elektrokimyasal pillerden büyük ölçekte elektrik enerjisi elde edilemez. İkincisi, ara yüzlerde oluşan tepkimelerin hızı gerektiği kadar büyük değildir. Bu nedenle, pillerden büyük şiddette akım çekilemez. Ayrıca, bu tepkimelerin çoğu tersinir değildir. Yani, kullanılmış olan bir pili ters bir elektrik akımı uygulayarak başlangıçtaki haline getirmek ve yeniden kullanmak mümkün olmaz. Kullanma sırasında elektrotlarda meydana gelen fiziksel değişimler pilin kullanılabilirliğini sınırlayabilir, pilin yapımında kullanılacak maddeler çok pahalı olabilir, vb.

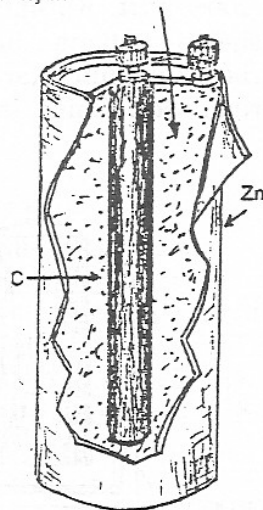
Bu bölümde, uygulamada kullanılabilen elektrokimyasal pillerle ilgili çeşitli örnekler verilecektir. Önce, bir kere kullanılabilen elektrokimyasal pilleri (bunlara basitçe *pil* deniyor), sonra, dışardan verilen elektrik enerjisiyle yeniden kullanılır hale getirilebilen tersinir elektrokimyasal pilleri (bunlara *akümülatör* deniyor), son olarak da, içindeki tepkimelerde harcanan maddelerin sürekli yenilenmesine olanak sağlayan elektrokimyasal pilleri (bunlara *yakıtlı pil* deniyor) inceleyeceğiz.

9.1 BASİT PİLLER

A. Leclanché Pili. Bu pil, %10-20'lik NH_4Cl çözeltisine daldırılmış bir Zn çubuk ve ıslak MnO_2 ile sarılmış karbon çubuktan oluşmuştur. Pilin şeması $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}(\%10)|\text{MnO}_2, \text{C}$ biçiminde yazılabilir. Anotta $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2e^-$ tepkimesi olur. Katotta olan karışık tepkimeler ise toplam olarak $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$ biçiminde gösterilebilir. MnO_2 'nin görevi katotta hidrojen çıkmasını engelleyerek pilin kutuplanmasını önlemektir. (Elektrotlarda çıkan gazlar ara yüzü örterek tepkimelerin yürümesini engeller ve pilin çalışmasını durdurur. Bu olaya **kutuplanma** denir.) Leclanché pilinin gerilimi 1,48 V'tur. Akım çekilmeye başlanınca gerilim hızla biraz düşer. Sonra düşüş hızı azalır. Uzun süre kullanıldıktan sonra düşüş gene hızlanır. Pilden çekilen akım ne kadar şiddetliyse boşalma eğrisindeki gerilim düşüşü de o kadar büyük olur. Fakat eğer akım pili tüketecek kadar çok çekilmemişse, bir süre dinlenen pil kendisini toparlayıp gerilimini yeniden yükseltebilir.

B. Kuru Leclanché Pili. İçinde bulunması gereken sıvı, Leclanché pilinin yapımında ve kullanışında zorluk çıkarır. Bu nedenle, elektroliti akmaz hale getirecek önlemler alınarak (elektrolite un, agar-agar, vb katılarak) kuru Leclanché pili elde edilmiştir. Bu pilde, çinkodan yapılmış bir silindirik hem pilin kabıdır hem de anot metali olarak görev yapmaktadır (Şekil 9.1). Ortadaki grafit çubuk katotun elektrik bağlantısını sağlar. Çinko kapla grafit arasındaki boşluk, mangan dioksit, karbon siyahı ve amonyum klorür içeren nemli bir karışım ile doldurulmuştur. Anotta, $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2e^-$ tepkimesi, katotta ise, $\text{MnO}_2 + 4\text{NH}_4^+ + e^- \rightarrow \text{Mn}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$ tepkimesi olur. Toplam tepkime,

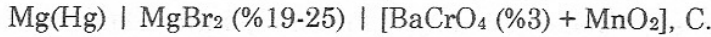
$\text{H}_2\text{O}, \text{MnO}_2, \text{C}, \text{NH}_4\text{Cl}$
karışımı



ŞEKİL 9.1 Kuru Leclanché pili.

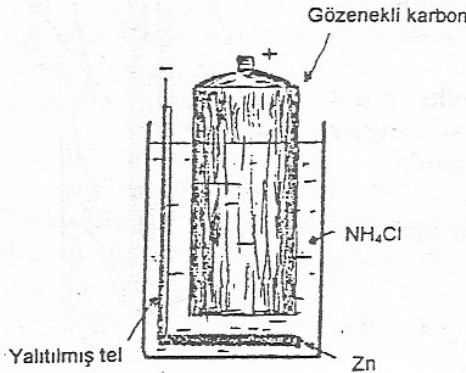
$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 8\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{Mn}^{+3} + 8\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ biçimindedir. Pilden büyük bir akım çekilirse, katot tepkimesinde oluşan amonyak gazı karbon çubuğu yalıtarak çalışamaz hale getirir. Normal çalışmada ise amonyak, katoda gelen çinko iyonlarıyla tepkime vererek karmaşık $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{+2}$ ve $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ iyonlarını oluşturur. Böylece kutuplanma önlenmiş olur. Kuru Leclanché pilinin gerilimi de 1,5 V kadardır. Ömrü oldukça uzundur. Hareketten, sarsıntıdan etkilenmez. En büyük kusuru ise geriliminin sabit kalmaması ve iç direncinin büyük olmasıdır.

C. Mağnezyum Pili. Çinko yerine mağnezyum kullanarak yapılan bir çeşit Leclanché pilidir:



Pil tepkimesi $\text{Mg} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{MnOOH}$ şeklinde gösterilebilir. Mağnezyumun standart indirgenme potansiyeli çinkonunkinden küçük olduğu için pil gerilimi 1,9 V'u bulur. Bu pilin gerilimi kuru Leclanché pilininkinden daha sabittir. Elektriksel enerji sığası da daha büyüktür.

Ç. Féry Pili. Kutuplanmayı önlemek için MnO_2 yerine havanın oksijenini kullanan bir çeşit Leclanché pilidir. Katotta gözenekli karbon kullanılır. Karbonun pürüzlü yüzeyi oksijenin tutulmasına yardım eder. Çinko ise, oksijenin etkisinden korumak için kabın

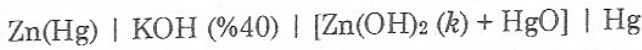


dibine yerleştirilmiştir (Şekil 9.2). Féry pilinin gerilimi başlangıçta 1,25 V'tur. Kullanma sırasında hızla 0,9 V'a kadar düşer. Havadaki oksijenin kutuplanmayı önleme etkisi yavaş olduğu için gaz çıkışının çok hızlı olmaması gerekir. Dolayısıyla pilden büyük şiddette akım

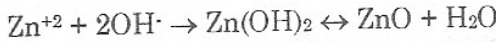
ŞEKİL 9.2 Féry pili.

çekilmemelidir. Féry pilinde amonyum klorür yerine, amonyum klorürle sodyum hidroksidin karışımı kullanılırsa ve karbon tanecikleri ıslanmaz hale getirilip oksijenle iyi temas etmesi sağlanırsa, gerilimi 1,2 V kadar olan bir pil elde edilir. Oksijenin etkisi bu pilde daha belirgindir ve dolayısıyla şiddetli akım çekilirken de kutuplanma olmaz ve pil gerilimi değişmez. Bu geliştirilmiş pil, pili geliştiren şirketin adıyla **National Carbon Company pili** olarak bilinir.

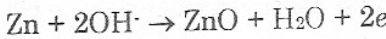
D. Ruben-Mallory (RM) Pili. Önemli olan bu pilin şeması,



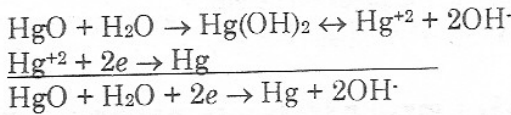
şeklindedir. Anotta $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2e$ tepkimesi sonunda meydana gelen çinko iyonları, bazik çözeltide



tepkimesini verir ve böylece anot tepkimesi,



halini alır. Katotta ise,



tepkimesi meydana gelir. Bu pilin gerilimi 1.34 V'tur. Uzun süre ve yüksek şiddette akım çekilmesi halinde bile pil gerilimi sonuna kadar sabit kalır; sonra birden sıfıra düşer. Enerji sığası büyük, hacmi küçüktür. Yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Ani ve şiddetli akımlar çekmeye uygundur. Üç yıl depolanması halinde bile, sığası biraz azalmakla birlikte gerilimi değişmez. Tek sakıncası pahalı oluşudur.

E. Lalande Pili. Bu pilin şeması, $\text{Zn(Hg)} \mid \text{NaOH(\%20)} \mid \text{CuO} \mid \text{Cu}$ şeklindedir. Anotta toplam olarak $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$ tepkimesi oluşur. Katotta ise $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cu} + 2\text{OH}^-$

tepkimesi meydana gelir. Toplam pil tepkimesi,



şeklinde yazılabilir. Bu pilin gerilimi 0,70 V kadardır. Fakat, hem iç direnci Leclanché pilininkinden çok küçüktür, hem de boşalma sırasında geriliminde pek değişme olmaz. Lalande pili uzun süre saklanamaz; kendiliğinden boşalır. Ama, tepkimeler sonunda oluşan bakırı yüksek sıcaklıkta CuO 'ya çevirerek, harcanmış olan NaOH çözeltisini yenileyerek ve gerekiyorsa Zn 'yi değiştirerek pili uzun süre kullanmak mümkündür. Bu pil genellikle elektrik enerjisi bulunmayan yerlerin aydınlatılmasında, demiryolu işaretlerinin çalıştırılmasında ve buna benzer yerlerde kullanılmaktadır.

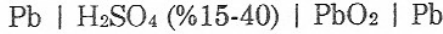
SORULAR 9.1

- 1 Elektrokimyasal enerji kaynağı ne demektir?
- 2 Elektrokimyasal enerji kaynağı olarak kullanılabilecek pillerin sayısı niçin sınırlıdır?
- 3 Leclanché pilinin yapısı nasıldır? Nasıl çalışır? Kuru Leclanché pili nasıldır?
- 4 Mağnezyum pilini anlatınız; özelliklerini açıklayınız.
- 5 Féry pilinin yapısı nasıldır? Özellikleri nelerdir? Nasıl geliştirilmiştir?
- 6 Ruben-Mallory pilini anlatınız. Üstünlükleri nelerdir?
- 7 Lalande pilinin yapısını ve özelliklerini açıklayınız.

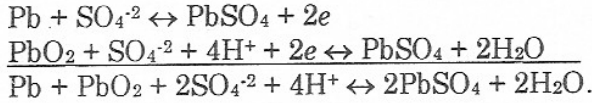
9.2 TERSİNİR PİLLER: AKÜMÜLATÖRLER

Akümülatör olarak kullanılan pillerdeki elektrot tepkimeleri hemen bütünüyle tersinirdir. Böyle olduğu için, boşalmakta olan bir pile dışarıdan ters bir akım uygulayarak her şeyi eski haline döndürmek (akümülatörü yeniden doldurmak) olanağı vardır. Ama, her çeşit tersinir pili akümülatör olarak kullanmak mümkün olmaz. Elektrotlardaki çözeltilerin farklı olmasının istenmemesi, tek bir çözeltinin tercih edilmesi, olabildiğince çok miktarda enerji depo edebilme koşulunun aranması gibi nedenler, yararlanılabilecek tersinir pillerin sayısını çok azaltır. Yaygın olarak kullanılan birkaç akümülatör aşağıda anlatılmıştır.

A. Kurşunlu Akümülatör. Bu tersinir pilin şeması,



şeklinde gösterilebilir. Kullanma sırasında anotta, katotta ve pilde olan tepkimeler şöyledir (doldurma sırasında ters tepkimeler olur):

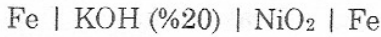


Boşalma sırasında iki elektrotta da kurşun sülfat oluşur ve bu madde kurşun levhaların üzerine yapışır. Elektrot tepkimeleri dışarıdan ters bir elektrik akımı uygulayarak tersine çevrilebilir ve akümülatör başlangıçtaki haline döndürülebilir. (Boşaltılıp tekrar doldurulabilme özeliği akümülatörlerin en önemli özeliğidir.) Boşalma tepkimesi olurken H_2SO_4 harcandığı için çözeltinin özgül kütlesi gitgide küçülür. (Dolu akümülatördeki çözeltinin özgül kütlesi $1,3 \text{ g/cm}^3$ kadardır.) Elektrolitin özgül kütlesine bakarak akümülatörün ne kadar boşalmış olduğu (veya ne kadar dolu olduğu) kestirilebilir. Kurşunlu akümülatörde kurşun plakalar kafes gibi delikli. Bunların üzerine süngerimsi bir macun halinde kurşun (anotta) ve kurşun dioksit (katotta) sürülerek delikler doldurulur. Plakaların sayısı akümülatörün büyüklüğüne göre değişir. Çok sayıda olabilen plakalar iki ayrı küme halinde birbirine bağlanarak sülfat asidi çözeltisine daldırılır.

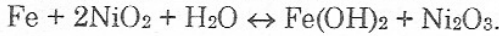
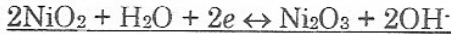
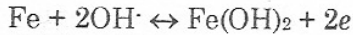
Ortalama gerilimi $1,9 \text{ V}$ olan kurşunlu akümülatörün üstün yanı kısa sürede büyük miktarda enerji verebilmesidir. Bu özeliği sayesinde otomobil motorlarının çalışmaya başlatılmasında kullanılabilir. Kötü yanı ise enerji/ağırlık oranının küçük olmasıdır. Kurşunlu akümülatörün enerji sığası sıcaklıkla çok değişir. Örneğin, sıcaklığın 30°C 'den 15°C 'ye düşmesi sığayı yarı yarıya azaltır. Kurşunlu akümülatörde gerilim $1,8 \text{ V}$ 'un altına düşerse, plakaların üzerinde oluşan kurşun sülfat tanecikleri irileşir ve yeniden doldurma sırasında bunların hepsi yok olamaz. Dolayısıyla akümülatörün enerji sığası azalır. Bu nedenle, kurşunlu akümülatörü (genellikle diğer akümülatörleri de) hiç bir zaman bütünüyle boşaltmamalıdır. Gerilimi $1,8 \text{ V}$ 'a kadar düşen

bir akümülatörün boşalma eğrisi hızlı bir düşme gösterir. Bu nedenle, boşalmaya yakın olan akümülatörleri kullanmadan uzun süre bırakmak doğru değildir. Gerçekte, kurşunlu akümülatör kullanılmadan dururken kendiliğinden de boşaldığı için, dolu akümülatörleri bile uzun süre bekletmek doğru olmaz; kullanılsa bile arada sırada doldurmak gerekir. Akümülatörü çok boşaltmak zararlı olduğu gibi aşırı şekilde doldurmak da zararlıdır. Aşırı doldurma sırasında hidrojen gazı açığa çıkar ve bu çıkış elektrot kafeslerine sıvanmış karışımın ufulanıp dökülmesine neden olur.

B. Edison Akümülatörü. Bu akümülatörün şeması,

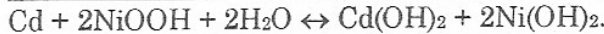
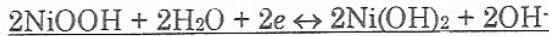
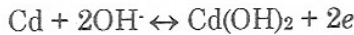


şeklinde. Anotta, katotta ve pilde oluşan tepkimeler şöyledir:



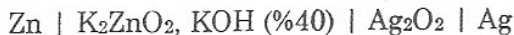
Elektrotlarda kullanılan maddeler gevşek yapıda olduğu için bunların uygun bir şekilde desteklenmesi ve ayrıca iletkenliği artırıcı maddelerin eklenmesi gerekir. Edison akümülatörünün gerilimi 1,4 V kadardır. Bu akümülatörün kendiliğinden boşalma eğilimi kurşunlu akümülatörünkinden küçüktür; uzun zaman boşalmadan saklanabilir. Darbelere de daha dayanıklıdır. Ama çok daha pahalıdır. Bu nedenle kurşunlu akümülatör yerine geniş ölçüde kullanılamamaktadır. Ayrıca, elektrolit olarak kullanılan KOH çözeltisi havadan karbon dioksit tutarak karbonata dönüştüğü için elektrolitin iletkenliği zamanla önemli ölçüde azalmaktadır. Yılda bir kere elektrolitin yenilenmesi gerekebilmektedir. Oysa kurşunlu akümülatörde elektrolitin yenilenmesi sorunu bulunmamaktadır.

C. Nikel-Kadmiyum Akümülatörü. Bu akümülatörde anotta kadmiyum, katotta nikel (III) oksit hidroksit, elektrolit olarak da potasyum hidroksit kullanılır. Anotta, katotta ve pilde oluşan tepkimeler şöyledir:

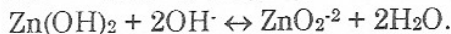
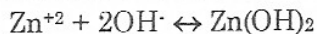
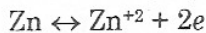


Anotta harcanan OH^- iyonları katotta yeniden meydana geldiği için, dolma veya boşalma sırasında elektrolit derişiminde bir değişiklik olmaz. Ayrıca, tepkimelerde herhangi bir gaz çıkışı da olmadığına göre bu akümülatörü tamamen kapalı olarak (kuru pil gibi) yapmak mümkündür. Gerilimi 1,2 V kadar olan nikel-kadmiyum akümülatörü kurşunlu akümülatörden daha pahalıdır ama ömrü de daha uzundur. Ayrıca, kurşunlu akümülatörden çok daha fazla boşaltılıp doldurulabilir.

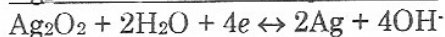
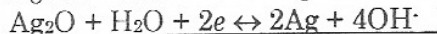
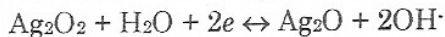
Ç. Gümüş-Çinko Akümülatörü. Bu akümülatör,



şemasıyla anlatılabilir. Anotta, art arda üç tepkime olur:



Katotta ise, iki adımda,



tepkimesi olur. Bu akümülatörün 1,5 V'luk sabit bir gerilimi vardır. Ama, zamanla kendiliğinden boşalır. (Küçük boylarda ayda %25 kadar bir kayıp olur.) Kendiliğinden boşalma hızı sıcaklıkla artar. Ağırlığına göre enerji sırası kurşunlu akümülatörden 4-5 kat fazladır. Doldurulması da daha çabuktur. Bu nedenle, pahalı da olsa, havacılıkta ve fazla yük istenmeyen diğer yerlerde tercih edilmektedir.

SORULAR 9.2

- 1 Tersinir pil ne demektir? Ne gibi yararları vardır?
- 2 Kurşunlu akümülatör nasıl bir pildir? Nasıl çalışır? Özellikleri nelerdir?
- 3 Edison akümülatörünün yapısı nasıldır? Kurşunlu akümülatöre göre üstünlükleri ve kusurları nelerdir?
- 4 Nikel-kadmiyum akümülatörünün yapısı nasıldır? Özellikleri nelerdir?
- 5 Gümüş-çinko akümülatörünün yapısı nasıldır? Özellikleri nelerdir?

9.3 YAKITLI PİLLER

Yakıtlı piller, içlerinde harcanan maddelerin yerine sürekli olarak yenisi konulabilen elektrokimyasal pillerdir. Bu pillerde bitme sorunu olmayacağı ve eksilen yakıt sürekli olarak yenilenebildiğine göre uzun süre çalışmaya devam edebilecekleri açıktır. Yakıt olarak adlandırılan maddeleri oksijenle birleştirerek kimyasal enerjiyi ısı enerjisine dönüştürmek ve sonra bu ısı enerjisini elektrik enerjisine çevirmek çok yaygın olarak kullanılan bir elektrik enerjisi elde etme yöntemidir. Bugün kullandığımız enerjinin çoğu, petrol, kömür ve doğal gazın yakılmasıyla elde edilir. Bu maddeler, milyonlarca yıl önce meydana gelen doğal olayların sonunda oluşmuş **fosil enerji kaynakları**dır. Üzerinde yaşadığımız gezegende bugün yeni fosil yakıtların oluşumuna olanak sağlayacak koşullar yoktur. Yani, vaktiyle oluşmuş bulunan fosil yakıtlar gitgide artan bir hızla tüketildiği halde yerine yenisi konmamaktadır. Demek ki fosil yakıtlar bir gün bitecektir. Bu nedenle, ya onların yerine başka enerji kaynakları bulmalı ya da onlardan daha verimli olarak yararlanmanın yollarını aramalıyız.

Fosil yakıtların bitmeyecek kadar çok olduğunu varsaysak bile, onları kullanmanın başka sakıncaları da vardır. Yakılan yakıtların tamamı yalnızca karbon dioksit dönüşmez. Karbon dioksitin yanı sıra karbon monoksit, azot oksitler, kükürt oksitler ve kurşun bileşikler (bunlar benzindeki katkı maddelerinden oluşur) de meydana gelir. Bu bileşiklerin canlıların üzerinde birçok olumsuz etkisi vardır. Yalnızca karbon dioksitin bile büyük sorunlara yol açmaya başladığı fark edilmektedir. Atmosferdeki karbon dioksit oranı giderek artıyor. Karbon dioksit

güneşten ve yer kürenin kendisinden gelen kızılötesi ışımaları tutar ve onların uzaya yayılmasını engeller (buna *sera etkisi* deniyor). Bu nedenle atmosferin sıcaklığı gitgide artıyor. Kutuplardaki buzlar giderek eriyor. Denizlerdeki su düzeyinin bu nedenle yükseleceği ve birçok kara parçasının su altında kalacağı tahmin ediliyor. Atmosferdeki dengeyi bozmayacak yeni enerji kaynakları bulmak bu nedenlerle de önem kazanmaktadır.

Fosil yakıtları yakarak enerji elde etmenin bir sakıncası daha vardır. Bunlar, kimya fabrikalarında yapay besin maddeleri, ilaç, boya, dokuma maddeleri vb elde etmekte kullanılabilen çok değerli ham maddelerdir. Onları bu amaçlarla daha yüzlerce yıl kullanabilecek iken beş-on yıl içinde hoyratça yakıp yok etmek hiç de akıllıca bir tutum değildir.

Fosil yakıtları yakarak elde edilen enerji yüksek bir verimle mekanik enerjiye çevrilebilseydi bu mirasyedilik bir dereceye kadar hoş görülebilirdi. Ama, ısı enerjisinin yararlı mekanik enerjiye çevrilmesi ancak çok düşük bir verimle gerçekleştirilebilmektedir. Çünkü, fosil yakıtlardan elde edilen ısı enerjisi önce bir gazın sıcaklığını artırmaya harcanmakta, sonra, bu gaz bir pistonu veya türbini hareket ettirmektedir. Yapılan bu işin sonunda gazın sıcaklığı T_2 'den T_1 'e düşer. Farklı iki sıcaklık arasında çalışan motorların verimi, termodinamikte,

$$\eta = (T_2 - T_1) / T_1$$

bağıntısından hesaplanır. Bu verim daima 1'den küçüktür. Ayrıca, motor ne kadar özenle yapılmış olursa olsun gazın sıcaklığı ancak sınırlı olarak yükseltilebildiği (veya düşürülebildiği) için verimi bu sınır ötesinde artırmak mümkün değildir. Üstelik, kuramsal verim %40 kadar iken, çoğu ısı motorlarındaki gerçek verim %20'yi geçmez. Yani, harcanan fosil yakıtın %80'i ziyan oluyor demektir. Öyleyse, ya bu yakıtları daha verimli kullanacak yöntemler, ya da yeni enerji kaynakları bulmak zorundayız.

Yeni enerji kaynakları neler olabilir? Atom çekirdeklerinin bölünmesinden (filyon tepkimelerinden) yararlanılabilir. Bu yöntem uygulanıyor da. Ama onun da bazı sakıncaları var.

Uranyumun bölünme enerjisinin elektriksel enerjiye dönüştürülmesindeki verim, kömürün yakılması halindekinden pek farklı değildir. Ayrıca, çekirdek tepkimeleri sırasında yayılan ısımlar bu yöntemin kullanılmasını çok sınırlar. Bölünme tepkimelerinden çok daha fazla enerji verebilen çekirdek kaynaşması tepkimeleri (füzyon tepkimeleri) ise hidrojen bombasında kullanılsa bile henüz denetimli olarak ve büyük ölçekte gerçekleştirilememektedir. Çekirdek kaynaşması tepkimelerinin elektrokimyasal yolla gerçekleştirilmesi (soğuk füzyon) çalışmalarından da bir sonuç çıkmamıştır.

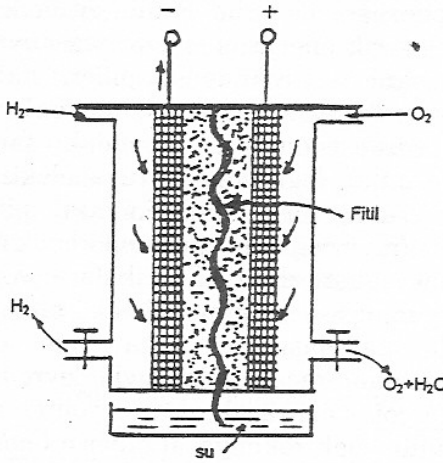
Çekirdek tepkimelerinin dışında en umut verici enerji kaynağı elektrokimyasal tepkimelerdir. Elektrokimyasal tepkimelerde kimyasal enerji, hiç bir ara basamak gerektirmeden, doğrudan ve yüksek bir verimle elektrik enerjisine dönüşür. Bu tepkimelerle çalışan enerji üreteçleri zararlı gazlarla atmosferi kirlilemez. Hareketli parçaları çok azdır. Dolayısıyla aşınma sorunları ve gürültüleri yok sayılabilir. Bunlar çeşitli yakıtlarla çalışabilir. Birçok küçük birimi birbirine bağlayarak kolayca büyük güçler elde etmek de mümkündür.

Başka tür enerjileri doğrudan elektrik enerjisine çevirmek için ondokuzuncu yüzyıldan beri çeşitli yöntemler denenmiştir. Örneğin, ısıtılan bir elektronik iletkenin elektronlar yaydığı ve bunların yönlendirilmesiyle bir elektrik akımı elde edileceği bilinmekte ve bu yöntem elektronikte birçok uygulama alanı bulmaktadır (*termiyonik enerji dönüştürücüler*). Birbirine iki ayrı noktada değen farklı iki metalin değme noktalarından birisi ısıtıldığı zaman iki nokta arasında bir elektrik akımı oluştuğu da biliniyor ve bu yöntem de çeşitli amaçlarla uygulanıyor (*termoelektrik enerji dönüştürücüler*). Ama, bu düzeneklerde de ilk adımdaki enerji ısı enerjisidir ve güneş enerjisi gibi enerjilerden yararlanmak dışında, bu ısı enerjisini yine bir yakıttan elde etmek zorunda kalırız. Işık enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen bazı düzenekler de bilinmektedir (*fotovoltaik enerji dönüştürücüler*). Kuşkusuz, bunlar da ya güneş ışığından ya da başka enerjilerden yararlanarak elde edilen ışığın enerjisinden yararlanmak zorundadır.

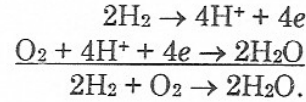
Bir maddeyi yakarak ısı enerjisi elde etme yoluna gitmeden, maddedeki enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviremez miyiz? Bunu yapabilecek düzenekleri (yani elektrokimyasal pilleri) daha önce uzun uzun inceledik. Elektrokimyasal pillerde, tepkenlerin serbest enerjisi ile ürünlerin serbest enerjisi arasındaki fark, yüksek bir verimle (%80-85 verimle) doğrudan doğruya elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Ama, bir elektrokimyasal pilin verebileceği toplam enerji çok azdır. Örneğin, bir kuru pil küçük bir cep fenerini ancak birkaç saat çalıştırabilir. Fabrikalara veya şehirlere gerekli çok büyük enerjileri sağlayabilecek pillerin yapımında büyük zorluklarla karşılaşılıyor. Ama yine de, elektrotlardaki tepkimeleri çok hızlandıracak, dolayısıyla devreden geçen elektronların sayısını çok artıracak bazı yöntemler geliştirilmekte ve enerji üretiminde elektrokimyasal pillerin önemi gitgide artmaktadır.

Pillerin uzun süre enerji verebilmeleri harcadıkları maddenin yerine yenisinin konmasına bağlıdır. Bu nedenle, harcanan maddenin (yakıtın) yenilenmesine olanak sağlayan elektrokimyasal piller tasarlanmış ve bu çeşit pillere **yakıtlı piller** denilmiştir. İlk yakıtlı pilin 1893'te W. R. Grove tarafından yapıldığı söylenebilir. Bu pilde sülfürik asit çözeltisine daldırılmış platin levhalar üzerinde hidrojenin yükseltgenmesinden ve oksijenin indirgenmesinden yararlanılıyordu. Sonraki yıllarda çeşitli araştırmacılar çeşit çeşit yakıtlı pil tasarlamışlar ve gitgide daha güçlü, daha elverişli piller elde edilmiştir. Bugün bir mahallenin elektrik enerjisi gereksinimini sağlayabilecek güçte yakıtlı piller yapılabilir. Ama daha alınacak epeyi yol vardır. Uzay araçlarına gerekli elektrik enerjisini sağlayacak yakıtlı piller de gerçekleştirilmiştir. Bunlara örnek olarak hidrojen-oksijen ve hidrokarbon-hava pillerini göreceğiz.

A. Hidrojen-Oksijen Yakıtlı Pili. Bu pil, oldukça büyük (5 kW) güç sağlayabilen ilk yakıtlı pildir. 1959'da Bacon tarafından gerçekleştirilen bu pilin Gemini uzay aracında kullanılan küçük bir kopyası Şekil 9.3'te görülmektedir. Bu pilde elektrolitik iletken olarak bir iyon değiştirici reçine katmanı kullanılmıştır. Bir fitil yardımıyla çekilen su reçineyi her zaman ıslak tutar. Böylece iletkenliğin sürmesi sağlanır. Elektrot metali olarak platin



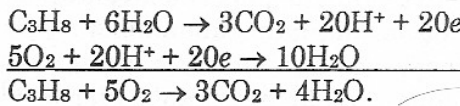
katalizörle kaplı titanyum kafesler kullanılmıştır. Bir yandan hidrojen öbür yandan oksijen gazı gönderilir. Böylece, sanki hidrojenin yakılmasıyla su elde edilmiş gibi bir toplam tepkime olur. Kuşkusuz, gerçekte pilde bir yanma olmaz. Elektrotlarda şu tepkimeler olur:



ŞEKİL 9.3 Gemini uzay aracında kullanılan hidrojen-oksijen pilinin şeması. (Pilin bütün kalınlığı 0,5 mm kadardır.)

Bu tepkimelerin sonunda kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüşmüş olur. Tepkime sırasında oluşan su dışarıya alınır ve içme suyu olarak kullanılabilir. Kuşkusuz, uzaydaki uygulamalarda hidrojen ve oksijenin araçta önceden depolanmış olması gereklidir. Yeryüzündeki uygulamalarda ise havadaki oksijenden yararlanılabilir.

B. Hidrokarbon-Hava Yakıtlı Pili. Oldukça pahalı olan hidrojenin yerine bu pilde hidrokarbonlardan yararlanılmıştır. Çoğu hidrokarbonu anotta %99 kadar verimle yükseltgemek mümkündür. Oksijen havadan sağlanır. Elektrolitik iletken olarak fosforik asit çözeltisi, katalizör olarak platin kullanılır. Doymamış hidrokarbonlar düşük sıcaklıkta da yükseltgenir. Doymuş hidrokarbonların yükseltgenebilmesi için sıcaklığın 80-150°C arasında olması gerekir. Yakıt olarak propan kullanan bir pilde şu tepkimeler olur:



Hidrokarbon pillerinin güç yoğunluğu hidrojen-oksijen pilininkinden azdır. Ama, hidrokarbonların ucuz ve depolanmalarının kolay olması bunu karşılar. Platinden daha etkin katalizörlerin bulunmasıyla güç yoğunluğunun artırılabilmesi olanağı da her zaman vardır.

Elektrokimyasal pillerin ideal haldeki en büyük verimi,

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = -\frac{nF\Delta\epsilon}{\Delta H} \quad (9.1)$$

kadardır. Pilin gerçek verimi ise, akım çekilirken gerilim $\Delta\epsilon$ yerine daha küçük olan ΔV değerine düştüğü için,

$$\eta_{gerçek} = -\frac{nF\Delta\epsilon}{\Delta H} \times \frac{\Delta V}{\Delta\epsilon} \quad (9.2)$$

kadar olur. $\Delta V/\Delta\epsilon$ oranını *gerilim verimi* $\eta_{gerilim}$ olarak adlandırırsak,

$$\eta_{gerçek} = \eta_{ideal}\eta_{gerilim} \quad (9.3)$$

yazabiliriz.

(9.3) bağıntısından anlaşılacağı gibi, gerilim verimi daima 1'den küçük olacağına göre bir elektrokimyasal pilin gerçek verimi hiç bir zaman ideal verime eşit olamaz. Ayrıca, (9.1) bağıntısından, ideal verimin dahi hiç bir zaman 1'e eşit olamayacağı görülüyor. Çünkü, ideal verimin 1 olabilmesi için $\Delta G = \Delta H$ olmalıdır. Oysa, kimyasal tepkimelerde ΔG daima ΔH 'den küçüktür ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Tepkenlerin ve ürünlerin entropilerine bağlı olarak ΔG , ΔH 'den %10-20 kadar küçük olur. Bunu önlemek olanağı yoktur. Ama, yine de, elektrokimyasal pillerin verimi ısı dönüştürücülerinin veriminden çok daha yüksektir.

Örneğin, $H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ tepkimesinde $\Delta G^0 = -237,2$ kJ, $\Delta H^0 = -285,9$ kJ, ve $\Delta\epsilon^0 = 1,229$ V'tur. Buna göre, ideal verimin %83 kadar olacağı iki yolla hesaplanabilir:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,2}{285,9} = 0,829.$$

$$\eta_{ideal} = -\frac{nF\Delta\epsilon}{\Delta H} = -\frac{2 \times 9,649 \times 10^4 \times 1,229}{-265,9 \times 10^3} = 0,830.$$

Oysa, hidrojeni yakarak elde ettiğimiz ısıyı buhar makinesi aracılığıyla elektrik enerjisine çevirseydik verim %20 yi pek geçmezdi.

Gerçek verimin ideal verime olabildiği kadar yaklaşması için gerilim veriminin 1'e yakın olması, yani ΔV 'nin $\Delta\epsilon$ 'ye yaklaştırılması gerekir. Bunun için pilin iç direnci küçük olmalıdır. Öyleyse, iletkenliği olabildiğince büyük elektrolitler kullanılmalı ve ayrıca iyonların olabildiğince rahat hareket etmesi sağlanmalıdır. Elektrotları özel olarak biçimlendirerek ve katalizör kullanılarak yakıtlı pillerin gerçek verimi %75'e kadar çıkarılabilmektedir.

SORULAR 9.3

- 1 Yakıtlı pil ne demektir? Bu pillerin geliştirilmesi enerji gereksinmesinin karşılanması bakımından niçin önemlidir?
- 2 Fosil yakıtların yakılmasıyla mekanik enerji elde etme yönteminde verim ne kadardır? Niçin?
- 3 Fosil yakıtlar dışında hangi enerji kaynaklarından yararlanılabilir? Bunların hangisi umut vericidir?
- 4 İlk yakıtlı pil ne zaman düşünülmüştür? Nasıl geliştirilmiştir?
- 5 Hidrojen-oksijen pilini anlatınız.
- 6 Hidrokarbon-hava pilini anlatınız.
- 7 Elektrokimyasal pillerde ideal verim ve gerçek verim ne demektir? Bunlar nasıl hesaplanır? Aradaki fark nasıl küçültülebilir?
- 8 Belirli bir miktar yakıtı yakacak yerde yakıtlı pilde elektrik enerjisine çevirmek niçin çok daha iyidir? Böylece yaklaşık ne kadar yakıt tasarruf edilmiş olur?

Korozyon

Szrel

Metallerin çoğu doğada bileşik halinde bulunur. Çünkü bileşiklerin serbest enerji düzeyi çoğu zaman elementlerinkinden düşüktür. Doğadaki bütün sistemler gibi metaller de serbest enerjisi düşük olan hale kendiliklerinden geçmek eğiliminde oldukları için, daha kararlı olan bileşik halinde bulunmayı tercih ederler. Nitekim, platin, altın, gümüş, bakır, cıva gibi birkaçının dışında bütün metaller milyarlarca yıldan beri yer kabuğunda bileşik halinde yatıp durmaktadır. Öylece sürüp giden bu dengeli hal insanların ortaya çıkışıyla bozulmaya başlamıştır. Eski çağlarda yalnızca demiri elementel hale getirip kullanabilen insanlar bugün bütün metalleri uzun uykularından uyandırıp onlardan yararlanma yollarını bulmuşlardır. Ama, metaller de buna tepki göstermekten geri kalmıyorlar. Ellerine geçen ilk fırsatta, insanların kendilerine yükledikleri görevi bırakıp eski hallerine dönmeye ve sonsuz uykularını sürdürmeye can atıyorlar. Metallerin zorla tutuldukları elementel halden kaçarak kararlı bileşik haline dönmeleri olayına **korozyon** diyoruz. Korozyon sözcüğünün daha geniş anlamda da kullanıldığı oluyor. Seramiklerden boyalara kadar her çeşit maddenin aşınıp işe yaramaz hale gelmesine de korozyon denebiliyor.

10.1 KOROZYONUN OLUŞUMU

Korozyon, daha çok duyulan **erozyon**dan farklı bir olaydır. Gerçi erozyon da maddenin aşınıp yok olması, işe yaramaz duruma gelmesiyle sonuçlanan bir olaydır. Fakat erozyon mekanik etkilerle olur. Örneğin, bir motordaki mil yatakları, pistonlar, silindirler sürekli sürtünme sonunda yavaş yavaş aşınıp işe yaramaz duruma gelir. Bu olay bir erozyondur. Ama, bir motorun elden çıkmasının

asıl nedeni, bu sürtünme aşınmasından çok, elektrokimyasal yüzey tepkimeleri sonunda ortaya çıkan değişimlerdir; yani korozyondur. Bir demir direk rüzgârın getirip hızla çarptığı kum taneciklerinin sürtünmesiyle az da olsa bir mekanik aşınmaya (yani erozyona) uğrayabilir. Fakat, direği çok daha kısa sürede işe yaramaz hale getiren şey elektrokimyasal bir olay olan *paslanmadır*. Bir binadaki mermer basamakların, gelip geçenlerin ayakkabılarının sürtünmesiyle çok uzun bir sürede yavaş yavaş aşındığını ve biçiminin bozulduğunu görürüz. Bu bir erozyondur. Ama aynı basamaklar üzerine dökülen bir asidin etkisiyle çok daha kısa bir sürede aynı miktarda aşınmaya uğrayabilir. Bu olay da, genel anlamda kullanılan korozyon tanımına girer. İyice anlaşılması gereken şey, erozyonun mekanik bir aşınma olmasına karşılık, korozyonun kimyasal veya elektrokimyasal bir olay olduğudur. Burada yalnızca metallerin korozyonu üzerinde durulacaktır.

Kimyasal korozyon metallerin yüksek sıcaklıkta çeşitli maddelerin etkisi altında kalmasıyla meydana gelir. Kimyasal korozyonun insan oğlunun etkinlik gösterdiği bütün alanlara uzanan bir önemi vardır. Örneğin, demircinin yüksek sıcaklıkta döverek işlediği demirin pul pul dökülmesi havadaki oksijenin etkisiyle oluşan bir korozyondur.

Elektrokimyasal korozyon ise düşük sıcaklıklarda da olabildiği için çok daha yaygın olarak görülmektedir. Bir metal veya metal alaşımı elektriksel iletkenliğe sahip bir sıvı (bir elektrolit) ile temasa gelirse elektrokimyasal korozyon kendini gösterir. Elektrokimyasal korozyonun başlayabilmesi için metalin yüzeyinde ince bir sıvı katmanının bulunması yeterlidir. Metalin yapısı her noktada aynı olmadığı, içinde az da olsa yabancı maddeler bulunduğu ve bunların dağılımı düzgün olmadığı için, yüzeyin farklı noktalarının sıvı katmanıyla oluşturduğu ara yüzlerdeki elektriklenmeler de farklı olur. Bu farklılık, sıvı katmanının özeliğinin katman boyunca aynı olmamasından da doğabilir. Sonuç olarak, metal yüzeyinde yan yana, farklı potansiyellere sahip minicik elektrotlar meydana gelir. Metal üzerinden elektriksel olarak bağlanan bu elektrotların ara yüzlerinde elektrokimyasal olaylar olur. Bu olaylarda elektrot metali çözeltiye geçebilir veya yeniden oluşabilir. Demek ki,

metalin yüzeyindeki elektrotlar birbirine bağlanmış ve birçok pil oluşmuştur. Bu pillerdeki elektrotlar farklı türden olabileceği gibi aynı türden ama derişimleri farklı elektrotlar da olabilir. Bu son durumda derişim pillerinin söz konusu olacağı açıktır.

Metallerin asitte çözünmesi olayı bir kimyasal korozyon gibi görünür ama, bunu elektrokimyasal korozyon olarak düşünmek daha doğrudur. Örnek olarak çinkonun asitte çözünmesi olayına yakından bakalım. Bu olaydaki tepkime denklemi, $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$ biçiminde yazılır. Olay toplam olarak bu şekilde sonuçlanmaktadır ama, olayın yürüyüşü değişiktir. Metalik çinko asit çözeltisine daldırılınca bir kısım çinko atomları elektronlarını metalin üzerinde bırakarak Zn^{+2} halinde çözeltiye geçer. Geçiş bir denge kuruluncaya kadar sürer. Böylece metal eksi olarak yüklenir ve ara yüzde bir elektrikli çift katman oluşur. Eksi katman, çözeltideki Zn^{+2} iyonlarını da H^+ iyonlarını da kendine çeker. Elektrot potansiyeli yeterince yüksek ise hidrojen iyonları ara yüzden elektron alarak yüksüzleşir. Hidrojen iyonlarının eksilmesiyle bozulan denge potansiyelini yeniden sağlamak için yeni çinko iyonları metal fazından çözeltiye geçer. Demek ki, asit çözeltisine çinko daldırıldığı zaman birbirine bağlı farklı iki olay aynı zamanda olmaktadır: $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e$ ve $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. Bu nedenle, çinkonun asit çözeltisinde kendiliğinden çözünme olayını hidrojenle çinkonun yer değiştirmesiyle sonuçlanan bir kimyasal tepkime gibi görmek doğru değildir.

Korozyon metal yüzeyindeki elektron alışverişiyle olmaktadır. Ama bunun için ille de, yukarıdaki örnekteki gibi hidrojen iyonlarının varlığı gerekmez. Elektron alabilen herhangi bir yükseltgen aynı olayı meydana getirebilir. Örneğin, metale değen çözeltide hava oksijeninin bulunması metalin çözünme hızını, hidrojen iyonları olmasa da, çok artırır. Bu durumda, metalin yüzeyinde, $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ tepkimesi olur. Bu tepkimenin indirgenme potansiyeli hidrojen iyonlarının indirgenme potansiyelinden de büyüktür (Dizelge 7.1).

Metallerin böylece yükseltgenerek çözünmeleri olayı (*anodik çözünme*) özel bir korozyon çeşididir. Metalin yüzeyinde biriken elektronların katoda doğru hareketi tersine bir akım oluşturarak

(metali katot haline getirerek) engellenirse, bu korozyonun durdurulabileceği açıktır.

Korozyonun oluşumu, C. De la Rive (1830) tarafından, bir sıvıya batmış metalin yüzeyinde yerel piller olduğu düşünülerek açıklanmıştır. Yerel pil oluşumundan biraz önce söz etmiştik. Bunun nasıl olduğunu şimdi biraz daha ayrıntılı olarak görelim. Birbirine ve ayrıca iletken bir sıvıya değen farklı iki metalden oluşmuş sistemi göz önüne alalım. Birbirine değen ıslak iki metal levha (örneğin, bakır ve demir levhalar) kısa devre yapılmış bir pil oluşturur. Bakırın indirgenme potansiyeli daha büyük olduğu için bu pilde demir levha yükseltgenecek ve çözünecektir. Demirin çözünmesinden kalan elektronlar bakıra geçer. Suyun içinde doğal olarak H^+ , Na^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi iyonlar ve çözünmüş O_2 vardır. Bunlardan indirgenme potansiyeli en büyük olanı oksijendir. Öyleyse, çözünmüş olan oksijen bakırda biriken elektronları alarak OH^- haline indirgenir. Katyonlardan ise, indirgenme potansiyeli en büyük olan H^+ indirgenir ve hidrojen gazı çıkar. Bu çeşit korozyona, yani *birbirine değen iki metalden birinin* (indirgenme potansiyeli küçük olanın) *çözünmesi olayına değme korozyonu* deniyor.

Korozyon tek bir metalin yüzeyinde de olabilir. Bunun olabilmesi için metalin yüzeyinde özellikleri farklı bölgelerin bulunması gerekir. Yüzeyin farklı bölgeleri farklı fiziksel işlemlere maruz kalmışsa, veya metalin içindeki çeşitli kirler çeşitli bölgelerde değişik oranlarda toplanmışsa, metalin yüzeyinde özeliği farklı bölgeler meydana gelir. Bu bölgelerde özgül **mikro piller** oluşur. Metal yüzey bu pilleri elektriksel olarak birbirine bağlamıştır. Normal değme korozyonu da, böyle pillerin oluşması nedeniyle daha şiddetlenir. Mikropillerin gerçekten var olduğu ve yüzeyin çeşitli bölgeleri arasında birkaç milivolt'luk potansiyel farkları bulunduğu denel olarak da gösterilmiştir.

SORULAR 10.1

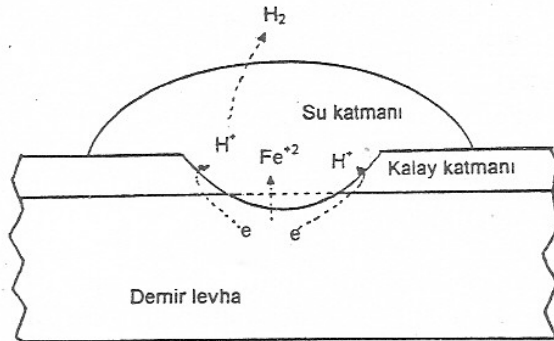
- 1 Korozyon ne demektir? Erozyondan ne farkı vardır?
- 2 Kimyasal korozyon ve elektrokimyasal korozyon ne demektir? Örnekleyerek açıklayınız.
- 3 Elektrokimyasal korozyonun oluşması nasıl açıklanmaktadır?

10.2 KOROZYON ÖRNEKLERİ

A. Kalayla Kaplı Bir Demir Levhanın Korozyonu. Demiri korozyondan korumak için kalayla kaplama yoluna gidilir. Kalay dış etkenlere demirden daha dayanıklıdır. Ama, gene de, açıkta kalan tenekelerin (kalayla kaplı demir levhaların) çok kısa sürede paslanıp parça parça döküldüğünü çok görürüz. Kalay oldukça dayanıklı bir metal olduğu halde acaba demiri niçin koruyamıyor?

Demirin her yanını, en küçük bir delik bile kalmayacak şekilde kalayla kaplayabilseydik, demir levhanın dış etkilere kalay gibi karşı koyabileceğini umut edebilirdik. Ama, uygulamada hiç deliksiz bir kaplama yapmak, veya böyle bir kaplamayı aynı durumda en ufak bir çizik bile oluşturmaktan kullanmak pek mümkün olmaz. Dolayısıyla, kalay kaplamada ufak tefek delikler ve çizikler her zaman bulunur. Bu deliklerin varlığı korozyon bakımından niçin önemlidir?

Böyle bir delikliğin nelere sebep olabileceğini görmek için, çok büyük ölçekte çizilmiş olan Şekil 10.1'e bir göz atalım. Şekildeki demir levha kalayla kaplanmış fakat kalay katmanında ufak bir delik kalmıştır; veya bu delik sonradan oluşmuştur. Eğer ortamda hiç sıvı (özellikle su) bulunmuyorsa bu deliğin pek önemi yoktur. Ama, susuz bir ortam yeryüzünde zor bulunur. Havada bile, bazen çok az da olsa, her zaman su buharı vardır. Ayrıca bu su hiçbir zaman arı su değildir. İçinde katı, sıvı veya gaz birçok madde çözünmüştür; dolayısıyla çeşitli iyonlar içerir. Gerçekte, arı

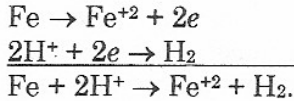


ŞEKİL 10.1 Kalayla kaplı bir demir levhanın korozyonu.

su bile olsa, az miktarda H^+ ve OH^- iyonları (su moleküllerinin ayrışmasından gelen iyonlar) içereceği açıktır. Öyleyse, Şekil 10.1'deki minik deliğin her zaman bir çözelti katmanıyla örtülü olacağını söyleyebiliriz. Bu çözelti katmanı şekilde damla biçiminde gösterilmiştir. Şekil 10.1'de iyonik fazın yanı sıra iki de elektronik faz bulunduğu ve bunların birbirine değdiği açıkça görülüyor. Yani, iki elektrottan oluşmuş kısa devre bir pil söz konusudur: $Sn|çözelti|Fe$. Bu pildeki elektrot metalleri şu tepkimelere girebilir:

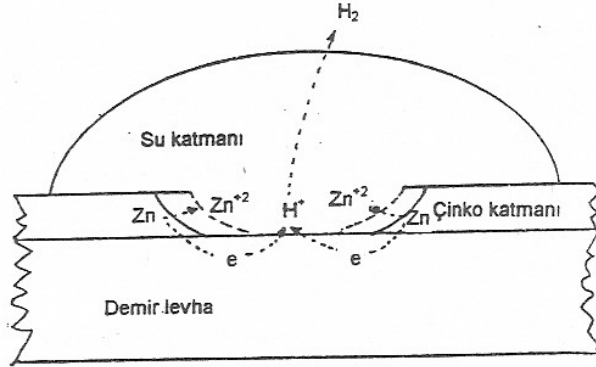


Kalayın indirgenme potansiyeli daha büyük olduğuna göre, kalay elektrotta indirgenme, demir elektrotta yükseltgenme olacaktır. Demir elektrotta gerçekten yükseltgenme olur. Çünkü ortamda bol bol yükseltgenebilecek demir (Fe) vardır. Fakat kalay elektrotta indirgenme olabilmesi için ortamda kalay iyonlarının bulunması gerekir. Oysa, tenekenin üzerinde oluşan çözelti katmanında bir kalay tuzunun bulunması pek beklenen bir şey değildir. Öyleyse, Fe atomlarının çözeltiye geçerken bıraktığı elektronların başka bir yere harcanması gerekir. Bu elektronlar kalay katmanı üzerinden çözeltideki hidrojen iyonlarına geçer ve, $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ tepkimesini yürütür. Böylece, anot gibi görev yapan Fe | çözelti ara yüzünde Fe^{+2} iyonları çözeltiye geçerken, katot görevi yapan Sn | çözelti ara yüzünde H^+ iyonları çözeltiden ayrılır:



Bu tepkime sürdükçe, demir levha kalay katmanındaki deliğin altından başlayarak gitgide aşınıp kaybolur.

Aşınma hızı neye bağlıdır? Bunun, toplam pil tepkimesinin hızına bağlı olacağı açıktır. Pil tepkimesinin hızı oluşan pilin gerilimine bağlıdır. Gerilimin büyüklüğü ise, bir yandan standart elektrot potansiyelleri arasındaki farka, bir yandan da çözeltideki

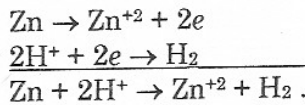


ŞEKİL 10.2 Çinkoyle kaplı bir demir levhanın korozyonu.

iyon derişimlerine bağılı olur. Ayrıca, gelecek bölümde göreceğimiz gibi, aşırı potansiyeller de tepkime hızını etkiler. Elektrotları farklı olan pillerde elektrot potansiyelleri çok farklı olabileceğı için pil gerilimi ve dolayısıyla korozyon hızı çok büyük olabilir. Nitekim, kalayla kaplı demir levhanın (tenekenin) çıplak bir demir levhadan çok daha çabuk çürüyüp gittiğı her zaman görülen bir olaydır.

B. Çinkoyle Kaplı Bir Demir Levhanın Korozyonu. Demir levhayı indirgenme potansiyeli büyük olan kalayla kaplayacak yerde, demirinkinden daha küçük olan bir metalle (örneğin çinkoyle) kaplasaydık acaba ne olurdu? Çinko kaplamada bir delik olmadığı sürece, dış koşullara daha dayanıklı olan çinkonun demiri örtüp koruyacağı açıktır. Fakat çinko katmanında bir delik açılırsa demir önceki örnekte olduğu gibi yine hızla aşınıp gider mi?

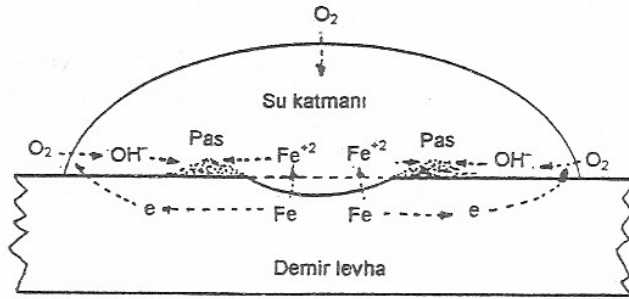
Şekil 10.2'den görüleceğı gibi bu sefer durum farklıdır. Demirin indirgenme potansiyeli çinkonunkinden büyük olduğu için, demir elektrotta indirgenme, çinko elektrotta yükseltgenme olması beklenir. Zn yükseltgenerek Zn^{+2} halinde çözeltiye geçebilir. Ama, çözeltide Fe^{+2} bulunmadığına göre demir elektrotta demirle ilgili bir indirgenme olamaz. Onun yerine, çözeltideki H^+ iyonları indirgenir ve H_2 gazı çıkar:



Böylece, demiri korumak için kaplanan çinko katmanı deliğin çevresinden başlayarak gitgide yok olur. Ama, çinko bitmediği takdirde, alttaki demire hiç bir şey olmaz. Buna göre, demiri korumak için kalayla değil çinkoyla kaplamak daha uygun gibi görünüyor. Fakat, daha başka nedenlerle (örneğin, çinkonun yiyeceklere değdirilmemesi zorunluluğu, veya güzel bir görünüm elde etme isteğiyle) kalay, nikel, krom gibi demirden daha zor yükseltgenen metaller de demiri kaplamakta kullanılmaktadır.

C. Çıplak Bir Demir Levhanın Korozyonu. Önceki örneklerde, farklı iki metal yan yana bulunuyorken korozyonun nasıl yürüdüğü yerel pil oluşumuna bağlanarak anlatılmıştır. Ama, demir yalnızken de paslanır. O zaman da mı bir pil oluşuyor? Oluşuyorsa bu pilin elektrotları nelerdir? Şimdi bu konuyu inceleyelim.

Ortamda tek bir elektrot metali bulunduğuna göre oluşacak pil ancak derişim pili olabilir. Bu pilin iki elektrodunda da elektronik iletken olarak demir vardır. Öyleyse, elektrotların çözeltileri farklı derişimde olmalıdır. Derişim farkı çeşitli nedenlerle ortaya çıkabilir. Şekil 10.3'te üzerinde su damlacığı bulunan bir demir levha görülüyor. Damlacık havaya değmekte ve dolayısıyla havadaki oksijen suyun içinde çözünabilmektedir. Damlacığın havayla doğrudan temas eden üst kısımlarında oksijen derişiminin daha büyük olacağı açıktır. Yani, damlacığın kenarlarına rastlayan metal, daha derişik bir oksijen çözeltisiyle kaplanmıştır. Damlacığın iç kısımlarında ise daha az oksijen

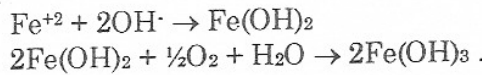


ŞEKİL 10.3 Su ve havayla temas eden bir demir levhanın korozyonu.

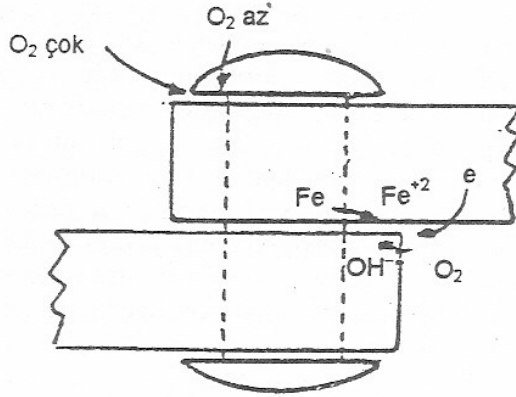
vardır. Çünkü bu bölgenin havayla doğrudan teması yoktur. Böylece, damlacığın bulunduğu bölgede küçük bir derişim pili oluşur. Damlacığın kenarları katot bölgesidir (oksijen derişimi büyük). Merkezi ise anot bölgesidir. Bu derişim pilinde iki elektrot da demir ile oksijen çözeltisinden oluşmuştur. Oksijenin standart indirgenme potansiyeli demirinkinden büyüktür ($0,401 \text{ V} > -0,440 \text{ V}$). Öyleyse oksijen indirgenecek, demir yükseltgenecektir. Fakat indirgenmenin hangi elektrotta olacağı oksijenin derişimine bağlıdır. Oksijenin indirgenme denklemi $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$ şeklinde olduğuna göre, oksijen elektrodun indirgenme potansiyeli,

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{4} \log \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{P_{\text{O}_2}}$$

bağıntısına göre değişir. Bu bağıntıya göre, oksijen miktarı (P_{O_2}) büyük ise elektrot potansiyeli daha büyük olur. Yani, damlacığın kenarlarındaki oksijenin indirgenme eğilimi daha fazladır. Damlacığın kenarları bu yüzden katot görevi yapmaktadır. Damlacığın merkezi ise anottur ve burada Fe yükseltgenerek Fe^{+2} halinde çözeltiye geçer. Serbest kalan elektronlar ise metalin üzerinden katot bölgesine giderek oksijeni indirger ve OH^- iyonları oluşturur. Çözeltideki Fe^{+2} iyonları katoda doğru hareket ederken OH^- iyonları anoda doğru gelir. Bu iki iyon arada bir yerde rastlaşıp birleşerek, önce $\text{Fe}(\text{OH})_2$ çökeğini, sonra onun da yükseltgenmesiyle pas dediğimiz bileşiği oluşturur:



Bu anlattıklarımızdan görülüyor ki, demirin paslanması için suyun ve oksijenin birlikte bulunması gereklidir. Kuru tutulan bir demir parçası oksijenle temas etmekle paslanmaz. Tersine, içinde oksijen bulunmayan suyla temas eden demir de paslanmaz. Bu nedenle, sanayide, kazanlardaki korozyonu önlemek için, sudaki havanın uzaklaştırılması yöntemine başvurulur.



ŞEKİL 10.4 Demir perçinle tutturulmuş demir levhalardaki korozyon.

Ç. Perçinlerdeki Korozyon. Perçinle tutturulmuş demir levhalarda ve perçinlerin kendisinde, çıplak demir levha için anlatılan nedenlerle korozyon meydana gelir. Perçin başının altındaki bölgede oksijen derişimi düşük, perçinin kenarlarında ise yüksektir (Şekil 10.4). Bu nedenle, perçinin kenarlarında oksijen indirgenirken, en kapalı gibi görünen ve dolayısıyla en iyi korunduğu sanılabilen iç bölgelerde demir yükseltgenir. Böylece, perçin zamanla çürüyüp gider. Eğer perçin indirgenme potansiyeli demirinkinden daha büyük olan bir maddeden (örneğin bakırdan) yapılmışsa, gerçi perçin bozulmaz ama bu sefer de demir levhalar perçin deliğinin kenarlarından başlayarak korozyona uğrar.

SORULAR 10.2

1. Kalayla kaplı bir demir levha nasıl korozyona uğrar? Böyle bir levha için çıplak demirden daha çabuk paslanır? Buna rağmen bu çeşit kaplamalar niçin kullanılmaktadır?
2. Çinkoyla kaplı demirde nasıl bir korozyon olur? Açıklayınız. Demirin korunması için niçin her zaman çinko kullanılmıyor? Demirin çinkoyla kaplanmış olduğunu gösteren birkaç örnek veriniz.
3. Çıplak bir demir levha niçin korozyona uğrar? Açıklayınız. Bu korozyonda su mu etkilidir yoksa oksijen mi? Bu korozyonu önlemek için ne yapılabilir?

- 4 Perçinin altında kalan bölgelerde korozyon olabildiğini nasıl açıklayabilirsiniz? Perçinin kendisinin çürümeyecek bir maddeden yapılması bu korozyonu önleyebilir mi?

10.3 KOROZYONUN ZARARLARI VE KOROZYONDAN KORUNMA

Geçen kesimde verdiğimiz örneklerin dışında daha pek çok korozyon olayı düşünülebilir. Sıcak su kazanları, buhar kazanları, yer altına veya üstüne döşenmiş metal borular, her çeşit makineler, tren ve tramvay rayları, teller, direkler, parmaklıklar, köprüler, otomobil motorları ve gövdeleri, gemiler ve daha böyle pek çok şey, özellikle tuzlu veya asitli çözeltilere değiyorlarsa çok şiddetli olmak üzere, korozyona uğrar.

Korozyonun varlığı çok büyük ekonomik kayıplara neden olur. En büyük kayıplar da demir ve çeliğin korozyonundan doğar. Dünyada her yıl elde edilen demirin beşte birinden fazlası, korozyon nedeniyle işe yaramaz hale gelen demir malzemeyi yenilemek için kullanılmakta ve bunun için çok büyük para (yalnız ABD'de milyarlarca dolar) harcamak gerekmektedir. Metalleri korozyondan korumak için harcanan para da daha az değildir. Korozyon sebebiyle ortaya çıkan arızaların sebep olduğu zararları ve üretim eksilmelerini de bunlara eklemek gerekir.

Korozyondan nasıl korunmalıyız? Bütün korozyonların oluş biçimi, kaba çizgileriyle, Kesim 10.2'de verdiğimiz örneklerdekine benzer ve daima metal yüzeyinde oluşan mikro pillerle ilgilidir. Mikro pillerin oluşmasına iki ayrı metalin veya derişimi farklı çözeltilerin varlığı sebep olabileceği gibi, metalin yapısında bulunan kirler, alaşımların yapısındaki yerel farklılıklar, metallerin işlenmesi (tavlama, temizleme, eğme, kesme, delme, vb) sırasında farklı bölgelerin farklı etkilerle karşılaşması, bir metalin üzerinden veya içinden geçen bir elektrolitin hızındaki yerel değişiklikler, sıcaklık farkları vb gibi etkenler de sebep olabilir. Bu kadar çok nedenden ileri gelebilen korozyonun basit bir şekilde önlenemeyeceği açıktır. Ama, birkaç temel koruma ilkesini uygulayarak korozyonu oldukça önlemek ve zararlarını elden

geldiğince azaltmak da mümkündür. Bu ilkelerin hangilerinin ne şekilde uygulanacağı konusunun ayrıntıları korozyon mühendislerinin uzmanlık alanına girer. Burada yalnızca temel ilkeler üzerinde durulmuş ve bunların uygulamada nasıl kullanıldığı örneklerle açıklanmıştır.

A. Metal Yüzeyinin Kaplanması. Metalleri korozyondan korumak için akla gelen ilk çıkar yol, metalin hava ve suya değmesini önlemek, yani metali koruyucu bir madde ile kaplamaktır. Bu madde bir boya olabileceği gibi, zift gibi bir madde, bir emaye, başka bir metal, bir oksit katmanı da olabilir. Metal kaplama ya elektriksel yolla (krom, nikel, bakır, gümüş, çinko, kalay bu yolla kaplanır) ya da kaplanacak metali erimiş metalin içine daldırarak (çinko ve kalay bu yolla da kaplanabilir) gerçekleştirilebilir. Metal kaplama boyalardan daha iyi ve dayanıklı bir koruma sağlar. Ama daha pahalıdır. Ayrıca, eğer kaplamada kullanılan metal kaplanan metalden daha az etkin bir metalse, Kesim 10.2a'daki örnekte gördüğümüz gibi, ufak bir çizik korunan metalin hızla korozyona uğramasına neden olur. Teneke kaplarda saklanan yiyecekler eğer sitrik asit içeriyorsa demirin üzerindeki kalay katmanı sitrik asit tarafından aşındırılır ve korozyon başlar. (Sitrik asit kalayla çok dayanıklı bir kompleks oluşturabildiği için kalayı kuvvetli anorganik asitlerden daha fazla etkiler.) Bunu önlemek için konserve kutuları ayrıca ince bir vernik katmanıyla da kaplanmaktadır.

Metalleri boyayarak korozyondan koruma yöntemi eskiden beri metal kaplamadan çok daha yaygın olarak uygulanmakta ve oldukça da başarılı olmaktadır. Demir kapılar, parmaklıklar, çerçeveler, levhalar, otomobiller, gemiler, direkler, yerüstü ve yeraltı boruları (ziftle), kazanlar, sobalar, metal yapılar, vb hep boyanarak korozyondan korunur. Boyama iyi bir yöntemdir ama hem sürekli bir bakım ister hem de her yerde uygulanamaz. Bir radyatörün içini, bir motorun pistonlarını, su borularının içini boyayla koruyamayız.

B. Korozyon İnhibitörleri Kullanımı. Sıvı ortamda korozyona uğrayan metali korumak için (hiç olmazsa korozyon hızını azaltmak için) sıvı ortama **korozyon inhibitörü** denilen bazı

maddeler katılır. Bunların bazıları organik bazıları da anorganik maddelerdir. Örneğin, yapısında CrO_4^{2-} iyonu bulunduran tuzlar çok etkin inhibitörlerdir. Bunların, anodik korozyon bölgesinin üzerinde ince bir FeCrO_4 katmanı oluşturduğu ve korozyonun ilerlemesini böylece engellediği sanılıyor. Tributülin [bir amonyak türevi: $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$] özellikle antifrizlere katılan bir organik korozyon inhibitörüdür. Bu madde otomobil radyatöründeki korozyonu önler. Antifrizin ayrışmasıyla oluşan organik asitler tributülini $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}^+$ iyonu içeren tuzlara dönüştürür. (Bu dönüşüm amonyakın asitlerle amonyum tuzlarına dönüşmesine benzer.) Bu tuzlar radyatörün iç yüzeyini kaplar ve korozyonun ilerlemesini engeller. Ayrıca, tributülin H^+ iyonlarını nötralleştirdiği için bu iyonların doğuracağı korozyon artması da önlenmiş olur. İnhibitörlerin metalin yüzeyine yapışmasını kolaylaştırmak için çeşitli iyonlardan yararlanılır. Örneğin, inhibitör olarak kullanılan bazı organik bazların demirin veya çeliğin yüzeyine yapışmasını kolaylaştırmak için asitli çözeltideki halojenür iyonlarından yararlanılmaktadır.

C. Metalin Daha Etkin Bir Metalle Elektriksel Olarak Bağlanması-Katodik Koruma. Kesim 10.2b'de gördüğümüz gibi demirin çinkoyle kaplanması ilginç bir sonuç veriyordu. Çinko korozyona uğrarken, alttaki demir katmanı, havaya ve suya değse de korozyona uğramadan kalıyordu. Acaba, demiri bütünüyle çinko kaplayacak yerde, çıplak demirin bir yanına bir çinko parçası ekleysek ve böylece demiri katot haline getirsek yine aynı sonucu elde edebilir miyiz? Sonuç gerçekten beklendiği gibidir. Demire eklenen çinko parçası korozyona uğrar ve çinkonun tamamı tükeninceye kadar demir korozyondan korunur. Çinko parçası tükenince yerine yenisini koyarak demiri uzun süre korozyondan korumak olanağı vardır. Bu yönteme **katodik koruma** deniyor. Kuşkusuz, çinko yerine, indirgenme potansiyeli demirinkinden küçük olan herhangi bir metal veya alaşım (örneğin, Mg, Al ve bunların alaşımları) da kullanılabilir. Bu yöntem çok çeşitli alanlarda, özellikle gemi gövdelerinin korunmasında, yer altına ve su altına döşenen akaryakıt, su ve gaz borularının korozyonunun önlenmesinde, köprüleri, dokları, enerji iletim hatlarını, sıcak su kazanlarını, termosifonları vb korumakta etkili bir biçimde kullanılıyor.

Katodik korumanın bir başka çeşidi daha vardır. Anot gibi davranan ve böylece korozyona uğrayan metali, dışarıdan ters bir elektrik akımı uygulayarak katot haline getirmek ve böylece yükseltgenmekten korumak mümkündür. Bu yöntemde anot yerine grafit, veya hurda demir parçaları kullanılır. Uygulanacak ters akımın şiddeti korunacak yapının büyüklüğüne, kaplamalı olup olmadığına, yapıya değen elektrolitlerin çeşitlerine bağlı olarak belirlenir. Dış devredeki elektrik akımı elektronlarca sağlanır. Fakat, elektrolitin içinde elektrik yüklerini iyonlar iletacaktır. Öyleyse, atmosferde, veya iletken olmayan sıvılarda görülen korozyonu bu yöntemle önlemek olanaksızdır.

Ç. Pasifleşme-Koruyucu Filmler. Korozyona uğraması gereken bir metalin bu özeliğini yitirerek korozyondan etkilenmez duruma gelmesine **pasifleşme** deniyor. Bir metali pasifleştirerek korozyondan koruyabiliriz. Bazı metaller yükseltgen bir ortam içinde pasifleşir. Örneğin, derişik nitrat asidi veya sülfat asidi içinde bulunan demir pasifleşir. Böyle olduğu için bu asitler demir tanklar veya variller içinde depolanabilmektedir. Bu pasifleşmenin nedeni yükseltgen maddenin demirin yüzeyini kimyasal olarak etkilemesi ve ince bir oksit katmanı oluşturmastır. Oksit katmanının varlığı demirin indirgenme potansiyelini yükseltir ve böylece demir korozyona karşı dayanıklı bir hale gelir. (HCl çözeltisi içeren demir ve platin elektrotlar arasında 700 mV kadar bir potansiyel farkı varken, derişik HNO_3 içinde bu fark 300 mV'a kadar düşer. Yani demirin indirgenme potansiyeli platininkine yaklaşır.) Ama, oluşan koruyucu oksit filmi pek dayanıklı değildir. Çarpma, vurma gibi etkilerle kolayca çatlar ve demir çatlayan yerden korozyona uğramaya başlar. Bu nedenle, demirin üzerinde bu yolla yapay olarak oluşturulacak oksit filmi pek güvenilir değildir. Oksit oluşumuyla meydana gelen bu tür pasifleşmeye **kimyasal pasifleşme** deniyor.

Paslanmaz çelik dediğimiz demir alaşımlarında oluşan koruyucu filmler çok daha dayanıklıdır. Bu nedenle çeliği sürekli olarak pasifleştirir ve korozyona karşı korur. Paslanmaz çelikler demire krom, nikel, mangan, titan, niob gibi metaller katarak yapılır. Bunların oluşturduğu oksitler çok dayanıklıdır; kolay kolay yok edilemez. Kuşkusuz, bu oksitleri herhangi bir yolla (örneğin

elektroliz yaparak yok edersek paslanmaz çeliği de etkin (korozyona duyarlı) bir hale getirebiliriz. Etkin hale getirilmiş ve paslanmama özeliğini yitirmiş bir paslanmaz çelik nitrat asidiyle temas ettirilerek yeniden pasif hale getirilebilir. Bir metal çözünmeyen ürünler oluşturarak çözünüyorsa, bu ürünler metalin yüzeyini kaplayarak onu pasifleştirebilir. Örneğin, sülfat asidi kurşunu çözer. Ama oluşan kurşun sülfat suda çözünmeyen bir maddedir. Bu madde kurşunun yüzeyini kaplar ve onu pasifleştirerek korozyondan korur. Bu tür pasifleşmeye **mekanik pasifleşme** deniyor.

Aynı bir maddenin (örneğin oksijenin) korozyonu hızlandırması da yavaşlatması da mümkündür. Hangisinin olacağı dış koşullara ve metalin özelliklerine bağlıdır. Demirin paslanması olayında gördüğümüz gibi (Kesim 10.2C), oksijenin varlığı, $O_2 + H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ indirgenme tepkimesinin oluşmasına ve dolayısıyla demirin hızla yükseltgenmesine neden oluyordu. Eğer oksijenin varlığıyla oluşan bu tepkime sırasında metalin yüzeyi çabucak ince bir oksit katmanıyla veya çözünmeyen bir bileşikle kaplanabiliyorsa, oksijen korozyonu hızlandıramayacak tersine engellemiş olacaktır. Alüminyum ve çinko hava oksijeni tarafından ince bir oksit katmanıyla kaplandıkları için havada korozyona uğramazlar. Nötral ve bazik çözeltilerde korozyon çoğu kez daha yavaş olur. Bunun nedenlerinden biri böyle çözeltilerde hidrojen iyonu derişiminin çok küçük olmasıdır. İkinci neden, bazik yapıli pasifleştirici filmlerin böyle çözeltilerde daha kolay oluşmasıdır. Cl^- , Br^- , I^- iyonları, asitli ve nötral çözeltilerdeki krom iyonları, bazik çözeltilerdeki nikel ve demir iyonları paslanmaz çeliklerin üzerindeki koruyucu filmi yok eder. Dolayısıyla böyle çözeltiler paslanmaz çeliğin paslanmasına neden olur. Koruyucu filmler doğal olarak oluşabildiği gibi yapay olarak da oluşturulabilir.

SORULAR 10.3

- 1 Korozyonun zararları nelerdir?
- 2 Kaplama yöntemiyle korozyondan nasıl korunulur?
- 3 Korozyon inhibitörü ne demektir? Korozyonu nasıl bir etkiyle önler?
- 4 Katodik koruma ne demektir? Kaç türlü uygulanır?
- 5 Pasifleşme ne demektir? Kaç çeşittir? Nasıl oluşur? Yok edilebilir mi? Nasıl kolaylaştırılabilir?

Elektrokimyasal Kinetik

11.1 ELEKTROLİZİN ANLAMI

Geçen bölümlerde, ara yüzlerde olan elektrokimyasal tepkimeleri inceledik, elektrot potansiyelleri vb üzerinde durduk. Bütün bu olaylar zamana bağlı olmayan ve termodinamiğin temel yasalarının uygulanmasına imkân veren olaylardır. Yani, bu olayların denge durumlarını belirleyen yasalar termodinamik mahiyettedir. Dolayısıyla, bu konuların hepsi birden "Elektrokimyasal Olayların Termodinamiği" gibi bir başlık altında toplanabilir. Bu olaylar, elektrik akımının geçmediği durumda dengeye varabilen olaylardır. Oysa, ara yüzlerden ölçülebilir şiddette bir elektrik akımı geçtiği sırada ortaya çıkan elektrokimyasal olaylar bir dengeye varamayan olaylardır. Ayrıca, bu olayların ne kadar ilerleyeceği doğrudan zamana bağlıdır. Bu olayların sonunda, çözeltinin ve onun farklı kısımlarının durumlarında zamana bağlı değişimler görülür. Böyle bir olayı karakterize eden parametreler, dışarıdan denetlenebilen bir nicelik olan akım şiddetine de bağlıdır.

Bu bölümde, dengede olmayan ve zamana bağlı olarak ilerleyen elektrot olaylarını inceleyecek ve bu olayların akım şiddetine nasıl bağlı olduğu gibi konularla ilgileneceğiz. Elektrokimyanın bu dalına "Elektrokimyasal Olayların Kinetiği" veya kısaca "Elektrokimyasal Kinetik" adı verilir. (Daha önce de belirttiğimiz gibi, çözeltilerin elektriksel iletkenliğiyle ilgili konular modern elektrokimyanın dışında sayılır ve bunların çözeltilerin fizikokimyası içinde incelenmesi gerektiği düşünülür. Bu görüşe göre, iletkenlikle ilgili konuların elektrokimyasal kinetiğin de dışında tutulması gerekecektir.) Elektrokimyasal kinetik temelde kimyasal kinetiğin genel yasalarına uyar. Ama bunların yanı sıra

yalnızca elektrokimyasal olaylara özgü olan özel yasaları da göz önünde tutar. Kimyasal kinetiğin temel varsayımları olan "etkinleşme enerjisi" ve "sıcaklığın tepkime hızını artırması" gibi kavramlar birçok elektrokimyasal olaya da uygulanabilmektedir.

Kendiliğinden oluşan elektrot potansiyellerine sahip elektrotları elektriksel anlamda birbirine bağlayınca bir pil meydana geldiğini ve dış devrede kendiliğinden bir elektrik akımı (elektron akımı) geçtiğini biliyoruz. Böyle bir sisteme zıt yönde bir dış gerilim uygulansa acaba ne olur? Uygulanan dış gerilim pilin geriliminden küçük ise, devreden geçen akım yine aynı yönde fakat biraz zayıflamış olarak geçmeye devam eder. Dış gerilim pilin gerilimine eşitse, pilin her bir elektrona verebildiği enerjiye eşit bir enerji dışarıdan ters yönde uygulanıyor demektir. O zaman elektron hareketi durur ve devreden akım geçmez olur. Dış gerilim pilinkinden büyük olunca, pilin bir yöne göndermeye çalıştığı elektronlar daha büyük olan dış gerilim tarafından ters yöne sürüklenir. Devreden ters yönde bir akım geçmeye başlar. Bu akımın sürüklediği elektronlar, elektrotlardaki yük dengesinin ters yönde bozulmasına ve elektrot tepkimelerinin tersine dönmesine neden olur.

Örneğin, kendiliğinden pil olarak çalışmakta bulunan bir düzenekte elektrotların birinde çinko yükseltgeniyor ve böylece serbest kalan elektronlar dış devreden geçerek öbür elektrottaki bakır iyonlarını indirgiyor olabilir. Ters dış gerilim uygulanınca elektronlar ters yöne sürüklenir ve dolayısıyla fazladan gelen elektronları yok etmek için çinko indirgenmeye, bakır yükseltgenmeye başlar. (Bir şekil çizerek durumu tartışınız.)

Demek ki, pil geriliminden daha büyük ters bir dış gerilim altında tutulan bir elektrokimyasal pil tersine çalışan bir düzeneğe dönüşmüş olmaktadır. Bu düzenekteki elektrot tepkimeleri serbest enerjisi daha büyük olan yöne (kendiliğinden gidilmesi beklenmeyen yöne) doğru ilerler. (Serbest enerjideki artış dış gerilimin sağladığı enerjiyle karşılanır.) Bir elektrokimyasal pilin elektrotlarında zorlanmış ters tepkimelerin oluşturulmasına **elektroliz** deniyor. Buna göre, pil geriliminden daha büyük ters bir dış gerilim uygulamakla pili bir **elektroliz düzeneğine**

dönüştürmüş oluyoruz. Elektroliz düzeneğinde elektrotların birinde indirgenme potansiyeli küçük olan birim indirgenir. Öbür elektrotta ise kendiliğinden yükseltgenmesi beklenmeyen birim zorla yükseltgenir. (Pillerde indirgenme potansiyeli büyük olan birim kendiliğinden indirgeniyor, küçük olan birim ise kendiliğinden yükseltgeniyordu.) Bu tepkimeler sonunda elektrotlardaki çözeltilerin bileşimi değişir. Değişme miktarı akım şiddetine ve zamana bağlıdır.

Elektroliz olayından çok yaygın biçimde yararlanılıyor. Bazı metaller (Al, Mg, Na, vb) erimiş tuzlarının elektroliziyle serbest hale geçirilmektedir. Çeşitli gazlar, bileşikler elektrolizle elde edilir. Organik birçok maddenin yükseltgenmesi ve indirgenmesi, metalle kaplama işlemleri ve daha birçok teknik uygulama elektrolizle gerçekleştirilir.

Elektroliz sırasında ara yüzlerde meydana gelen olaylar, heterogen olayların kinetiğiyle ilgili temel yasaları uygulayarak açıklanabilir. Her şeyden önce, normal sıcaklıkta kimyasal olarak gerçekleştirilemeyecek bazı tepkimelerin elektrokimyasal yolla gerçekleştirilebildiğini söylemeliyiz. Genel olarak ancak serbest enerjinin azaldığı yönde kendiliğinden yürüyen tepkimeler, elektrokimyasal yolla (elektrolizle), serbest enerjinin arttığı yönde de kolayca gerçekleştirilebilir. Örneğin, normal sıcaklıklarda suyun hidrojen ve oksijene ayrışması beklenmez. (Hatta, tersine, hidrojen ve oksijen katalizör etkisiyle oda sıcaklığında bile birleşerek su meydana getirir.) Ama, elektroliz yaparak suyu oda sıcaklığında kolayca elementlerine ayırmak mümkündür.

Olaylardaki serbest enerji artışı bir elektrik akımıyla kolayca sağlanabileceği için elektrosentezin (maddelerin elektrokimyasal yolla sentezinin) uygulama alanı normal kimyasal sentezlerden daha geniştir. Elektroliz sırasında oluşan tepkimelerin hızı devreden geçen akımın şiddetini ayarlayarak kolayca denetlenebilir. Tepkime hızı elektrotlar arasına uygulanan dış gerilime bağlı olduğu gibi çözeltideki iyonların hareket koşullarına da bağlıdır. İki elektrodu ayrı ayrı göz önüne alarak, tepkime hızının elektrot potansiyeline ve iyonların ara yüze geliş hızlarına bağlı olduğunu da söyleyebiliriz.

Elektrokimyasal tepkimelerin etkinleşme enerjisi, çoğu kez, ara yüzlerde oluşan elektriksel çift katmanlardaki potansiyel farkıyla ilgilidir. Çünkü, metal-çözelti ara yüzünde oluşan elektrokimyasal tepkimenin hızı iyonların bu ara yüze varış hızına bağlıdır. İyonların ara yüze geliş hızı ise ara yüzdeki elektriksel alanın şiddetiyle değişir.

Bir elektrotta ortaya çıkan değişikliklerin başka bazı etkenlerin yanı sıra akım şiddetine de bağlı olduğunu söylemiştik. Ara yüzden geçen akımın etkisiyle elektrodun elektriksel durumunda (elektrot potansiyelinde, elektriksel çift katmandaki yük yoğunluğunda) ortaya çıkan değişikliklere **kutuplanma** deniyor (Kesim 11.4). Kutuplanma nedeniyle elektrot potansiyeli değişir ve denge potansiyelinden farklı bir değer alır. Bu yeni değer, yeni koşullarda kurulan elektrokimyasal dengeye uygun bir denge değeri olabileceği gibi, dengede olmayan bir değer de olabilir. Denge söz konusu değilse bir **aşırı potansiyel** söz konusu olacaktır (Kesim 11.7).

SORULAR 11.1

- 1 Elektrokimyasal termodinamiğin ve elektrokimyasal kinetiğin konuları nelerdir? Konuların ayrılmasında gözetilen temel özellik nedir?
- 2 Kimyasal kinetiğin varsayımları elektrokimyasal kinetiğe de uygulanabilir mi?
- 3 Elektrokimyasal piller hangi koşullarda elektroliz düzeneğine dönüşür? Elektroliz düzeneğinin ara yüzlerinde meydana gelen olaylarla pildeki olaylar arasında nasıl bir ilişki vardır? Bu olayların serbest enerji değişimleri hakkında ne söyleyebilirsiniz?
- 4 Elektrolizi kısaca nasıl tanımlayabilirsiniz? Hangi alanlarda elektrolizden yararlanılır? Kitapta verilen örneklerden başka örnekler de söyleyebilir misiniz?
- 5 Elektrolizin bilinen kimyasal yöntemlere göre üstün yanları nedir? Örnekleyerek açıklayınız.
- 6 Elektroliz tepkimelerinin hızı nelere bağlıdır?
- 7 Kutuplanma ne demektir? Kutuplanma nedeniyle elektrot potansiyelinde değişiklik olur mu?

11.2 ELEKTROLİZ YASALARI

Faraday (1833) çeşitli elektroliz tepkimelerini inceleyerek iki genelleştirme ortaya çıkarmıştı. Bunlar Faraday'ın Elektroliz Yasaları olarak bilinir.

Birinci genelleştirmeye göre, bir elektrik akımının oluşturduğu kimyasal değişme miktarı (yani, ara yüzlerde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarı) çözeltiden geçen elektrik yükü miktarıyla doğru orantılıdır: $w \propto Q = It$. İkinci genelleştirmeye göre ise, aynı bir elektrik yükü miktarının etkisiyle ara yüzlerde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarları, o maddelerin eşdeğer kütleleriyle (w_e) orantılı olur: $w \propto w_e$. Bu iki ifade birleştirilerek tek bir matematiksel bağıntı şeklinde yazılabilir: $w \propto Itw_e$. Orantıyı eşitlik biçiminde yazabilmek için bir orantı sabiti kullanmalıyız:

$$w = Itw_e / F = Qw_e / F. \quad (11.1)$$

Bu bağıntıdaki orantı sabitinin anlamını açıklamak için, ara yüzlerde elektroliz sırasında indirgenen veya yükseltgenen madde miktarının tam 1 eş-g kadar olduğu hali, yani $w = w_e$ olduğu hali düşünerüz. Böyle olunca,

$$w_e = Itw_e / F \quad \Rightarrow \quad F = It = Q$$

eşitliği elde edilir. Demek ki, orantı sabit F bir elektrik yükü miktarını, ama, tam 1 eş-g madde toplayabilen özel bir elektrik yükü miktarını göstermektedir. Bu kadar elektrik yüküne 1 faraday (F) dendiğini ve bunun 96487 C'luk elektrik yüküne eşdeğer olduğunu görmüştük (Kesim 2.7). Faraday'ın ayrıca, Avogadro sayısı kadar elektronun toplam yükü demek olduğunu da anımsayınız.

Faraday yasaları elektrolitik iletkenlere çok iyi uyar. Ama, uygulamada bazı sapmalar da görülebilir. Yani, uygulama sırasında toplanan madde miktarı ile (11.1) bağıntısından hesaplanan madde miktarı birbirine uymayabilir. Bu sapmaların

nedenlerinden birisi, ara yüzde olduğu varsayılan elektrokimyasal tepkimenin yanında, göz önüne alınmayan (veya fark edilmeyen) başka bir tepkimenin (veya tepkimelerin) de birlikte oluşmasıdır. Örneğin, NaCl çözeltisinin elektroliziyle oluşan NaOH ve Cl₂ miktarları kuramsal olarak beklenenden azdır. Bunun nedeni, elektroliz sırasında ClO⁻ ve ClO₃⁻ gibi iyonların da oluşmasıdır. Devreden geçen elektrik yüklerinin bir kısmı bu iyonların oluşumuna harcadığı için OH⁻ ve Cl₂ miktarı beklenenden az olur. Elektroliz endüstrisinde, *gerçekten elde edilen madde miktarının kuramsal olarak elde edilmesi beklenen madde miktarına oranı akım verimi* olarak adlandırılır ve bu verimin olabildiğince 1'e yaklaştırılmasına çalışılır. Laboratuvarlarda küçük ölçekte oluşturulan basit elektrolizlerde akım verimi, deney belirsizlikleri içinde, daima 1 olmaktadır. Bu da, Faraday yasalarının doğruluğunun kanıtıdır. Öyle olduğu için, elektrotların birinde toplanan madde miktarını incelikte ölçerek, içinde basit bir tepkime olan bir elektroliz kabından geçen elektrik yükü miktarını belirleyebiliriz. Bu amaçla kullanılan elektroliz düzeneklerine **kulometre** denir.

Kulometride (kulometre kullanarak yapılan deneylerde) gümüşlü, bakırlı, iyotlu veya gazlı kulometreler kullanılmaktadır. Şimdi, (11.1) bağıntısının uygulanışıyla ilgili birkaç örnek verelim.

ÖRNEKLER

- 1 Metalik alüminyum elde etmek için, alümin'in erimiş kriyolit içindeki çözeltisi elektroliz edilir. Böyle bir elektroliz düzeneğinden geçen akımın şiddeti 20000 A olduğuna ve geçen akımın ancak %92'sinden yararlanılabildiğine (yani akım verimi 0,92 olduğuna) göre, bir günde elde edilebilecek alüminyum miktarını hesaplayınız.

$$Q_{\text{yararlı}} = \overset{\text{Akım}}{20000} \times \overset{\text{Saniye}}{0,92 \times 60 \times 60 \times 24} = 1,590 \times 10^9 \text{ C}$$

$$w_e = 26,98/3 = 8,993 \text{ g}$$

$$w = Qw_e/F = 1,590 \times 10^9 \times 8,993/96487 = 1,482 \times 10^5 \text{ g} = 148,2 \text{ kg.}$$

- 2 (a) 10,0 g nitrobenzenin bütününü aniline indirgemek için ne kadar elektrik yükü gereklidir?
(b) Elektrotların arasındaki gerilim 2,00 V olduğuna göre bu olayda harcanan enerji ne kadardır? (Akım veriminin 1 olduğunu varsayınız.) (Nitrobenzenin aniline indirgenmesi
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6e + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ denklemine göre olur.)

(a) Tepkime sırasında bir molekül için altı elektron harcandığına göre, nitrobenzenin eşdeğer kütlesi 123,11/6 g demektir. Öyleyse, 10,0 g nitrobenzeni indirgemek için gereken elektrik yükü miktarı, (11.1) bağıntısından, $Q = 10,0 \times 9,649 \times 10^4 / (123,11/6) = 4,70 \times 10^4$ C olarak bulunur.

(b) Elektriksel iş $E = VQ$ olduğuna göre, 47,0 kC elektrik yükünü 2,00 V'luk gerilimden geçirmekle yapılan iş, $E = 2,00 \times 47,0 = 94,0$ kJ kadar olacaktır.

3 Sülfat asidi çözeltisine platin levhalar daldırılıyor ve çözeltiden tam 1 saat süreyle sabit şiddette akım geçiriliyor. Deneyin sonunda SSB'de 336 cm³ gelen H₂+O₂ karışımı elde ediliyor. Akım şiddeti ne kadardır? (Bu sorun, gazlı kulometre kullanarak gerçekleştirilen bir kulometri deneyiyle ilgilidir.)

1 F elektrik yükü, 1 eş-g (8,00 g) oksijen ve 1 eş-g (1,01 g) hidrojen çıkarır. Bu miktarlar 0,250 mol O₂ ve 0,500 mol H₂ demektir. Öyleyse, 1 F elektrik yüküyle 0,750 mol H₂+O₂ karışımı elde edilecektir. Bu kadar mol gaz SSB'de, $0,750 \times 22,4 \times 10^3 = 1,68 \times 10^4$ cm³ hacim kaplar. $1,68 \times 10^4$ cm³ gaz karışımı 1 F elektrik yüküyle elde edildiğine göre, 336 cm³ karışım elde edilebilmesi için $336 / 1,68 \times 10^4 = 0,0200$ F yük geçmiş olmalıdır. Bu kadar faraday $1,93 \times 10^3$ C demektir. Bu kadar coulomb 3600 s'de geçtiğine göre, 1 s'de geçen elektrik yükü miktarı (akım şiddeti) 0,536 A olmalıdır.

$$W = It = Q = F = 0,02 \times 96485 = 1929,7 \text{ C}$$

$$0,02 = I \cdot 60 \times 60 \times 60 / 96485 \quad I = 25,3$$

4 Miliampermetrede 25,0 mA şiddetinde okunan bir akım, bakır sülfat çözeltisinden 1 saat süreyle geçirilince katotta 0,0300 g bakır birikiyor. (Bu deney bakırlı kulometreyle yapılmıştır.) Ampermetrenin doğru gösterip göstermediğini araştırınız.

Akım şiddetini kulometrede biriken bakır miktarından hesaplayabiliriz:

$$I = 0,0300 \times 9,649 \times 10^4 / [3600(63,54/2)] = 25,3 \text{ mA}$$

Gerçek akım şiddeti bu kadar olduğu halde miliampermetre 25,0 mA gösteriyor. Demek ki, miliampermetre, $(25,3 - 25,0) / 25,3 = \%1,2$ kadar eksik göstermektedir.

5 Toplam yüzey alanı 25,0 cm² olan bir levhayı 0,100 mm kalınlıkta bakır katmanıyla kaplamak istiyoruz. Devreden geçirilecek akımın şiddeti 0,050 A'dır. Elektroliz işlemini ne kadar sürdürmeliyiz? (Bakırın özgül kütlesi $\rho = 8,92$ g/cm³ kadardır.)

$$\text{Kullanılacak bakır } W = 25 \times 0,01 \times 8,92 = 2,23 \text{ g}$$

$$2,23 = 0,05 \times t \times (63,54/2) / 96485 \quad t = 2,23 \times 96485 / 0,05 \times (63,54/2)$$

$$t = 3 \text{ saat } 46 \text{ dakika } 40 \text{ saniye}$$

Levhaya kaplanacak bakır miktarı $25,0 \times 0,0100 \times 8,92 = 2,23 \text{ g}$ 'dır.
 Öyleyse, (11.1) bağıntısından,
 $t = 2,23 \times 9,649 \times 10^4 / [0,500(63,54/2)] = 1,355 \times 10^4 \text{ s} = 3 \text{ saat } 46 \text{ dakika}$
 olarak bulunur.

SORULAR-SORUNLAR 11.2

- 1 Faraday'ın elektroliz yasalarını sözle anlatınız. Bu yasaların doğruluğu deneyle nasıl gösterilebilir? Deney sonuçlarının kuramsal sonuçlara uymadığı olur mu? Neden?
- 2 Faraday yasalarını özetleyen matematiksel bağıntı nasıldır? Bu bağıntı nasıl çıkarılır? Orantı sabitinin fiziksel anlamı nedir?
- 3 Kulometre ve kulometri terimleri neyi anlatır? Kulometride neyi nasıl belirleriz? Kulometre çeşitleri nelerdir?
- 4 Ampermetrede 0,500 A olarak okunan sabit şiddetli bir elektrik akımı, bakırlı kulometredeki bakır sülfat CuSO_4 çözeltisinden 1 saat süreyle geçirilince katotta 0,5960 g Cu birikiyor. Ampermetrenin hatası yüzde ne kadardır?
- 5 (a) Bir sülfat asiti çözeltisinden $34,0 \text{ cm}^3$ oksijen gazı çıkarabilen elektrik yükü miktarı potasyum iyodür çözeltisinden geçirilseydi ne kadar iyot açığa çıkardı?
 (b) Bu olayda geçen elektrik yükü miktarı kaç coulomb'dur?
- 6 Antrasen elektrolizle $\text{C}_{14}\text{H}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$ denklemine göre antrakinaona yükseltgenebilir. 0,500 A şiddetinde bir akımın tam 4 saat süreyle geçirilmesi sonunda kaç gram antrakinaon elde edilebileceğini hesaplayınız. (Akım veriminin 1 olduğunu varsayınız.)
- 7 İçinde bakırın, nikelin ve çinkonun kompleks iyonları bulunan bir çözelti elektroliz ediliyor ve katotta %72,8 Cu + %4,3 Ni + %22,9 Zn içeren bir birikinti meydana geliyor. Akım veriminin 1 olduğunu varsayarak elektroliz sırasında çözeltiden ne kadar elektrik yükü geçtiğini hesaplayınız.

SORUNLARIN YANITLARI

- 4 %0,60. 6 2,59 g.
 5 (a) $6,072 \times 10^{-3}$ eş-g; (b) 586 C. 7 529 C.

11.3 DİNAMİK DENGİ AKIMLARI

Elektrotlarda denge kurulup elektrot potansiyeli oluştuktan sonra da ara yüzün iki yanına doğru elektrik yüklü tanecik hareketinin

devam ettiğini ve bu nedenle elektrotta kurulan dengenin dinamik bir denge olduğunu görmüştük. Dinamik denge halinde, taneciklerin iki yöne doğru geçiş hızları birbirine eşit olduğu için elektrot potansiyelinde bir değişme görülmez. Ama, ara yüzlerde, sürekli olarak, metalden çözeltiye veya çözeltiden metale doğru elektrik akımları geçmektedir. *Denge durumunu bozmadan ve elektrot potansiyelini değiştirmeden ara yüzün iki yanına doğru geçen elektrik akımlarına dinamik denge akımları* deniyor.

Dinamik denge akımlarının gerçekten var olduğu radyoizotoplardan yararlanarak gösterilebilmektedir. Hidrojenle doyurulmuş bir platin levha ağır su içeren bir çözeltiye daldırılırsa, bir süre sonra, platin üzerinde soğurulmuş gaz fazında ağır hidrojen (döteryum) molekülleri görülmeye başlar. Demek ki, platinin üzerindeki hidrojenin bir kısmı elektronlarını metal üzerinde bırakarak çözelti fazına geçmiş, buna karşılık, çözelti fazındaki ağır sudan oluşan döteryum iyonları bu elektronları alarak gaz fazına geçebilmişlerdir. Yani ara yüzlerde karşılıklı geçişler gerçekten olmaktadır. Gaz fazına geçen döteryum miktarından dinamik denge akımının şiddetini hesaplamak da mümkündür. Ama, bu yolla hesaplanan akım şiddeti $H^+|H_2|Pt$ sisteminin dinamik denge akım şiddetini tam olarak vermez. Çünkü hidrojen izotoplarının etkinlikleri farklıdır. Yalnızca döteryum iyonlarıyla döteryum molekülleri söz konusu iken oluşan dinamik denge akımı, yalnızca hidrojen iyonları ve molekülleri söz konusu iken oluşan akımdan daha zayıftır (döteryum iyonları hidrojen iyonlarından daha yavaş hareket eder). Hidrojenle döteryumun birbirinden elektrolitik yolla ayrılabilmesi dinamik denge akımları arasındaki farka (ve kuşkusuz aşırı potansiyeller arasındaki farka) dayanarak yapılabilmektedir. Normal ve ağır su karışımı elektroliz edilirse hidrojen döteryuma göre daha kolay serbest hale geçer. Dolayısıyla karışımdaki ağır su yüzdesi gitgide artar.

Dinamik denge akımları bütün elektrotlarda var mıdır? Bütün gerçek elektrotlarda bu akımlar vardır. Kutuplanabilir ama gerçek olmayan (ideal) bir elektrotta ise, elektrostatik çift katmanın yüzeylerini oluşturan elektrik yükleri elektrostatik durağan denge haline gelmiştir. Dolayısıyla ara yüzde karşılıklı

yük geçişleri meydana gelemez. Bu nedenle de, böyle ideal bir elektrotta dinamik denge akımından söz edilemez.

Şimdi, dengedeki bir elektrottan herhangi bir yönde bir elektrik akımı geçerse ne olacağını düşünelim. Geçen dış akım ara yüzde var olan dinamik denge akımlarından çok daha şiddetli olduğu için onları tek yönlü olarak örter. Yani dış akıma zıt yönde olan dinamik denge akımı zayıflar, aynı yönde olan ise çok şiddetlenir. Bir pilin gerilimi, veya bir elektroliz düzeneğine uygulanması gereken ters potansiyel farkının büyüklüğü, bu tek yönlü dış akım tarafından belirlenir. Dış akım, dinamik denge akımlarından birini zayıflatıp diğerini şiddetlendirmekte, ara yüzdeki yük dengesini bozmakta (kutuplanmaya neden olmakta), ve yeni bir elektrot potansiyeli oluşturmaktadır.

SORULAR 11.3

- 1 Dinamik denge akımı ne demektir?
- 2 Dinamik denge akımlarının gerçekten var olduğu deneyle nasıl kanıtlanabilir?
- 3 Bir pilin uçlarındaki gerilimin, pilden akım alınmazken başka, alınırken (yani bir dış akım söz konusu iken) başka olması nasıl açıklanabilir?

11.4 KUTUPLANMA OLAYININ AYRINTILARI

Kutuplanma olayını Kesim 11.1'de tanımlamış fakat olayın ayrıntıları üzerinde durmamıştık. Kutuplanma iki çeşittir: *derişim kutuplanması* ve *kimyasal* (veya *elektrokimyasal*) *kutuplanma*. Şimdi bunların üzerinde biraz duralım.

A. Derişim Kutuplanması. Bu tür kutuplanma elektrotlardaki iyon derişiminin elektroliz sırasında azalmasıyla ortaya çıkar. Örnek olarak, başlangıçtaki derişimi co olan bir gümüş nitrat çözeltisinin elektrolizi sırasındaki olayları inceleyelim. Çözeltide gümüş nitrattan başka bol miktarda da potasyum nitrat bulunduğunu varsayalım. (Potasyum nitratın görevi iletkenliği sağlamaktır.) Katottaki metal ince bir gümüş tel, anottaki metal

ise yüzeyi çok daha büyük olan bir platin levha olsun. Devreden bir akım geçmediği takdirde katodun elektrot potansiyelinin ne kadar olacağını Nernst denkleminden yani (7.11) bağıntısından hesaplayabiliriz:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln c_0. \quad (11.2)$$

Şimdi, elektrotların arasına küçük (pil geriliminden küçük) bir ters dış gerilim uyguladığımızı düşünelim. Bu durumda pilde normal olaylar kendiliğinden olur. Yani katotta gümüş iyonları indirgenir ve metalik gümüş halinde ayrılır. Uygulanan dış gerilim elektrodun potansiyelini biraz küçültmüş olsa da gene gümüş iyonları indirgenir. Dış devreden biraz akım geçince, ara yüzün hemen yakınında bulunan katot çözeltisindeki gümüş iyonu derişimi azalır. Oysa, katot çözeltisinin diğer kısımlarındaki ve anot bölgesindeki Ag^+ derişimi değişmemiştir. Böylece, bölgeler arasında bir derişim farklılığı (*derişim gradiyenti*) ortaya çıkar. Bunun sonucu olarak da, çözeltinin diğer bölgelerinden katottaki ara yüze doğru bir Ag^+ iyonu difüzlenmesi başlar. (Gerçekte, katot tepkimesine katılmayan fakat o civarda bulunan diğer iyonlar da çözeltideki elektrik alanından etkilenir ve ara yüze doğru hareket eder. Ama durumu karışıklaştırmamak için bunların hareketi hesaba katılmamış, yalnızca tepkimeye katılan Ag^+ iyonlarının ara yüze doğru hareket ettikleri varsayılmıştır. Zaten, yalnızca iletkenliği sağlamak için katılan ve bol miktarda olan yabancı iyonların derişiminde iyonların hareketi nedeniyle ortaya çıkan değişiklik çok küçüktür ve yok sayılabilir.)

Ara yüzdeki tepkimede Ag^+ iyonları azaldığına göre, ara yüz çevresindeki Ag^+ derişimi, başlangıçtaki derişimden daha küçük olan bir c_1 değerini alır. Buna göre, elektrodun yeni potansiyeli,

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln c_1 \quad (11.3)$$

bağıntısıyla anlatılabilir.

Pil akım vermeye devam ettikçe katottaki derişim gradiyenti gitgide büyür. Bunun sonucu olarak, çözeltinin diğer bölgelerinden katot bölgesine doğru olan Ag^+ iyonu göçü de hızlanır. Bir süre sonra, iyon göçünün hızı, katottaki iyonların çözeltiden ayrılma hızına eşit olur. Bu durumda katottaki derişim gradiyenti artık değişmez; sabit kalır. Buna bağlı olarak, elektrot potansiyeli de değişmez olur. Yeni değerinde sabit kalır.

Bu denge kurulduğu anda çözeltiden geçen akımın şiddetini belirleyen şey, katot bölgesine birim zamanda göçen iyonların mol sayısı n_t 'dir. Bunu bilirse, bir mol iyonun taşıyabileceği elektrik yükü miktarıyla çarparak, birim zamanda taşınan yük miktarını, yani akım şiddetini hesaplayabiliriz. Bölgeye birim zamanda göçen iyonların mol sayısını Fick yasasına (Kesim 7.7) göre,

$$n_t = DA \frac{c_0 - c_1}{\ell} \quad (11.4)$$

bağıntısından hesaplayabiliriz. (Bağıntıdaki D , tepkimeye giren iyonun difüzlenme katsayısını; ℓ , derişimin c_0 'dan c_1 'e düştüğü çözelti kalınlığını, yani difüzlenme katmanının kalınlığını; A ise elektrodun yüzey alanını gösteriyor.) Öyleyse bu bağıntıyı bir mol iyonun taşıyabileceği yük miktarı zF (z = göçen iyonun değeri) ile çarparak, akım şiddetini veren bir bağıntı elde edebiliriz:

$$I = zFDA \frac{c_0 - c_1}{\ell} \quad (11.5)$$

Dışarıdan uygulanan ters akımın şiddeti artırıldıkça c_1 derişimi gitgide daha küçük değerler alır. Sonunda, belirli bir akım şiddeti için $c_1 = 0$ olur. Bu akım şiddetine sahip akıma **maksimum difüzlenme akımı** I_d deniyor. Bu tanıma göre, yukarıda çıkardığımız (11.5) bağıntısından, maksimum difüzlenme akımı için,

$$I_d = zFDA \frac{c_0}{\ell} \quad (11.6)$$

eşitliğini yazabiliriz. Sonra, (11.5) bağıntısını (11.6) bağıntısına bölüp düzenleyerek, ara yüzde difüzyon dengesi kurulduğu zaman ortaya çıkan c_1 derişimini veren,

$$c_1 = c_0 \left(1 - \frac{I}{I_d}\right) \quad (11.7)$$

bağıntısını da elde edebiliriz. (Bu bağıntıyı çıkarınız.) (11.7) eşitliğini (11.3) bağıntısındaki c_1 'in yerine koyar ve elde edeceğimiz bu bağıntıyı (11.2) bağıntısından çıkarırsak, derişim kutuplanması nedeniyle elektrot potansiyelinde meydana gelen değişikliği hesaplamaya olanak sağlayan,

$$\Delta \varepsilon_{dk} = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_d}\right) \quad (11.8)$$

eşitliğini elde ederiz.

Elektrokimyasal pilin iki elektrodunda derişim kutuplanmaları nedeniyle ortaya çıkan potansiyel düşmelerinin toplamı, dışardan uygulanan gerilime ters yönde oluşan bir *derişim kutuplanması gerilimi* olarak düşünülmelidir. Bu gerilim dış gerilimi zayıflatır. Bu nedenle, bir elektrokimyasal pile, pil gerilimine eşit fakat zıt yönde bir dış gerilim uygulamak, pili elektroliz düzeneğine dönüştürmeye (yani elektrot tepkimelerini ters yönde yürütmeye) yetmez. Uygulanacak ters dış gerilim pil geriliminden en az derişim kutuplanması gerilimi kadar büyük olmalıdır. Elektroliz olayı ancak bu koşul sağlandıktan sonra sürekli olarak yürüyebilir. Yoksa, dış gerilim pil gerilimi büyüklüğünde ise, önce biraz elektroliz olur, ama o sırada da derişim gradyenti, derişim kutuplanması ve derişim kutuplanması gerilimi ortaya çıkar. Bunun sonucu olarak dış gerilim, pil gerilimi ile derişim kutuplanması geriliminin toplamından küçük kalır; elektroliz durur.

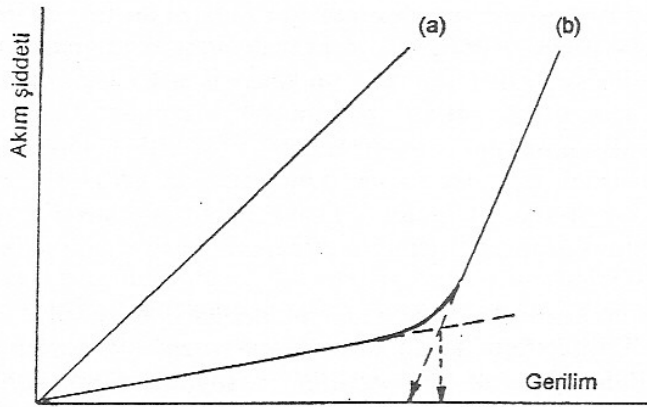
Endüstride elektroliz düzeneklerinden geçirilen akımlar çok büyük şiddettedir. Dolayısıyla, elektrotlardaki derişim değişimleri

ve buna bağılı olarak kutuplanma gerilimleri de büyük olur. Bu gerilimi yenebilmek için büyük miktarda elektrik enerjisi harcanır. Demek ki, derişim kutuplanmasının yok edilmesi (veya hiç olmazsa azaltılması) endüstri bakımından büyük bir önem taşımaktadır. Derişim kutuplanmasını azaltmanın en etkili yollarından biri çözeltiyi sürekli olarak karıştırmaktır. Kuşkusuz, çözeltiyi karıştırmak için de fazladan enerji harcamak gerekir ama bu enerji derişim kutuplanması için harcanan enerjiye göre çok azdır.

Derişim kutuplanması, elektrokimyasal enerji üreteçlerinin sağlayabildiğı gerilimi de düşürür. Akım vermediğı zaman uçları arasında daha yüksek bir gerilim sağlayabilen bir pil, akım verirken bu gerilimi sağlayamaz. Gerilim düşüşünü önleyebilmek için ya üreticin çalışma koşullarını ayarlamak (çekilen akım şiddetini azaltmak) ya da pil çözeltisini doymuş halde tutmak (Weston pilindeki gibi) gerekir. Derişim kutuplanmasından yararlanarak bir analiz yöntemi de geliştirilmiştir. **Polarografi** olarak adlandırılan bu yöntemi Kesim 11.12'de göreceğiz.

B. Elektrokimyasal Kutuplanma. Elektrolitik iletkenler akımı iletirken ayrışmaya da uğrayabilirler (elektronik iletkenlerde böyle bir durum yoktur). Ayrışmanın gerçekleşebilmesi için, iletkene uygulanan gerilimin oldukça yüksek olması gerekir. Gerilim belirli bir değerin altında ise elektrolitik iletkenler de Ohm yasasına uyar. Yani, iletkeniden geçen akımın şiddeti uygulanan gerilimle doğru orantılı olur. Uygulanan gerilim belirli bir değerin üstüne çıkarsa akım şiddeti Ohm yasasından beklenenden çok daha büyük olur ve ayrıca elektroliz olayı başlar (Şekil 11.1).

Elektrolit çözeltisinden akım geçerken neler olduğunu bir örnek üzerinde daha açık olarak anlatabiliriz. Cam bir kaptaki klorür asidi çözeltisine iki platin levha daldırdığımızı ve levhaları gerilimi ayarlanabilen bir akım kaynağına bağıladığımızı düşünelim. Başlangıçta (bir dış gerilim yok iken) platin elektrotların potansiyellerinin eşit olacağı açıktır. Şimdi elektrotların arasına pilin gerilimine ters yönde küçük bir dış gerilim uygularsak, pilin denge gerilimi bozulur. Böylece elektrotlardaki yük sayıları dengesiz bir hale gelir. Elektrotlardan birindeki elektronlar yeni koşullara göre fazla kahrken,



ŞEKİL 11.1 (a) Elektronik, (b) elektrolitik iletkenlerde, uygulanan gerilimle akım şiddeti arasındaki bağıntı.

diğerindekiler ise azdır. Öyleyse, fazla elektronlar öbür elektroda doğru gider ve dış devreden bir akım geçer. Böylece, bir elektrottaki elektron sayısı azalır, öbüründeki artar. (Başka bir deyişle, bir elektrot artı yüklenirken öbürü eksi yüklenir.) Bu geçiş sonunda ara yüzlerdeki elektriksel çift katmanların durumu değişir, yeni yük birikimleri oluşur. Böylece, elektrotların arasında, uygulanan dış gerilime ters yönde bir potansiyel farkı ortaya çıkmış olur. Akım geçtikçe bu potansiyel farkı gitgide büyür ve sonunda uygulanan dış gerilime eşit bir değer alır. O anda da devreden geçen akım durur. (Çift katmanlardaki yük dengesini değiştirmek için çok küçük miktardaki elektrik yükü geçişi yeterlidir. Yani son derece küçük bir akımın geçmesiyle, anlattığımız durum gerçekleşir ve akım kesilir. Dolayısıyla, eğer elektrotlarda elektrokimyasal tepkimeler olmuyorsa, pratikçe devreden bir akım geçmeyeceğini söyleyebiliriz.) Elektrotların nasıl kutuplandığı en basit olarak bu örnekteki gibi anlatılabilir.

Alkali metal tuzlarının çözeltilerine platin, altın, cıva gibi metaller daldırılırsa yüksek derecede kutuplanmalar meydana gelmektedir. Örneğin, metalik cıva, oksijen veya diğer yükseltgenler içermeyen 0,1 N KCl çözeltisiyle temasa getirilirse böyle bir durum ortaya çıkar. Metalik fazdan çözeltiye kendiliğinden cıva iyonu geçmesi hemen hiç söz konusu

olamayacağı için, bu iyonların dış gerilim etkisiyle elektrotta serbest hale geçmesi de söz konusu değildir. Bunun gibi, çözeltisi nötral olan elektrotlardaki H^+ iyonlarının küçük bir dış gerilimle serbest hale geçmesi de beklenmez (H^+ derişimi çok küçüktür). Böyle çözeltilerdeki hidrojen iyonlarını serbest hale geçirebilmek, ancak oldukça büyük bir ters dış gerilim uygulamakla, yani elektrodu çok fazla eksi yüklerle yüklemekle mümkün olur. Potasyum iyonlarının 0,1 N çözeltiden serbest hale geçebilmeleri için ise daha da büyük bir eksi yük birikiminin (-2,925 V) sağlanması gerekir. Bu nedenle, böyle bir sistemde (elektrotta) elektriksel çift katman oluşamaz. Böyle elektrotlar ancak bir dış kaynaktan elektron alabilir ve ancak bu suretle bir elektrot potansiyeline sahip olabilir. Kuşkusuz, böyle bir durumda elektrot potansiyeli dış kaynaktan gelen elektron miktarına bağlı olacaktır. Dış kaynaktan gelen elektron sayısı arttıkça ara yüzdeki yük yoğunluğu sürekli olarak artar ama hiç bir elektrokimyasal tepkime olmaz. (Dış gerilim çok büyük olursa bu durum değişebilir. Yani elektrotun tepkime vermeme özeliği ancak belirli bir potansiyel aralığında geçerlidir.) Bu çeşit elektrotlara *ideal kutuplanmış elektrot* deniyor.

Elektrolitin içinden akım geçtiği halde bir tepkime olmaması demek, olayın, yalnızca elektrik yüklenmesiyle (potansiyel değişmesiyle) sonuçlanan fiziksel bir olay haline gelmiş olması demektir. Bu olayda elektrot yüklenir, dış gerilime ters bir potansiyel farkı doğar ve akım durur.

Ara yüzde yük geçişleri olduğu takdirde de elektrotlar kutuplanabilmektedir. Böyle hallerde, elektrot metali çözeltiye ne kadar kolay geçebiliyorsa (dinamik denge akımı ne kadar büyükse) kutuplanma o kadar az olur. Kutuplanma azsa, elektrottaki ufak bir yük artışı (uygulanan küçük bir dış gerilim, elektrot potansiyelinin biraz eksileşmesi), hemen, çözeltideki metal iyonlarının bir kısmının serbest hale geçmesiyle sonuçlanır. Bunun sonucu olarak metal fazı üzerindeki elektronlar azalır; elektrot potansiyeli yine artar. Kendi tuzunu içeren çözeltiye daldırılmış metalden oluşan bir elektrottaki kutuplanma çok azdır. Dış gerilim gitgide artırılsa elektrotlar gitgide yüklenir ve potansiyelleri sürekli olarak artar. Artan potansiyel çözeltideki iyonların daha

büyük bir hızla tepkimeye girmesine sebep olur. Sonunda, ara yüzde olan tepkimenin gelen elektronları hemen harcayabildiği bir gerilim değerine erişilir. Elektroliz bu anda tam anlamıyla başlamış demektir. Bundan sonra dış gerilim artırılrsa da artık devreden geçen akımın şiddeti değişmez. Yani bir kutuplanma (elektrokimyasal kutuplanma) ortaya çıkar. Bu kutuplanmadan doğan gerilim de dış gerilime ters yöndedir.

Klorür asidi çözeltisine daldırılmış platin levhalar örneğinde elektronları harcayabilecek tepkime yalnızca $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ tepkimesidir. Eksi yüklü elektrotta meydana gelen bu tepkime hidrojen elektrodun karakteristik tepkimesidir. Hidrojen elektrodun standart potansiyelinin keyfi olarak 0 V kabul edildiğini biliyoruz. Bu potansiyele sahip hidrojen elektrotta dinamik bir denge vardır. Metal-çözelti ara yüzünde olan tepkimeler (H^+ iyonlarının indirgenmesi ve platin üzerinde soğurulmuş bulunan H_2 moleküllerinin iyon halinde çözeltiye geçmesi) ile metal-gaz ara yüzünde oluşan tepkimeler (platin üzerinde soğurulmuş hidrojenin çözeltiye geçmesi ve gaz fazındaki serbest hidrojenin platin tarafından soğurulması) hep aynı hızla olur. Dolayısıyla dengede bir değişiklik olmaz. Dengede bulunan hidrojen elektroda dışardan elektron gönderilirse (katodik kutuplanma) denge bozulur. Çözeltide dengede bulunan H^+ iyonları indirgenmeye başlar. Demek ki, çözeltideki H^+ iyonu etkinliğine ve elektronik fazdaki H_2 basıncına bağlı bir potansiyele erişerek dengeye gelmiş bir hidrojen elektroda, elektrot potansiyeline eşit fakat zıt yönde bir dış potansiyel uygulanırsa, çözeltideki H^+ iyonları hemen indirgenecek ve H_2 çıkmaya başlayacaktır. [Kuşkusuz, bir aşırı potansiyel (Kesim 11.7) yoksa böyle olacaktır.] Klorür asidi çözeltisinin elektrolizinde belirli bir dış gerilime erişilince anotda Cl_2 gazı çıkmaya başlar. Bu belirli gerilim ile hidrojen elektrodun potansiyeli arasındaki fark klor elektrodun elektrot potansiyelidir. [Bu potansiyelin, klorür iyonu etkinliğine ve klor gazı basıncına bağlı olarak nasıl hesaplanabileceğini biliyoruz (Kesim 7.4).]

Ohm yasasının elektroliz sırasında bildiğimiz şekliyle uygulanamayışının nedeni elektrotların kutuplanmasından doğan ters gerilimdir. Bu ters gerilimin engelleyici etkisi nedeniyle dış

gerilim zayıflamakta ve bütünüyle etkili olamamaktadır. Öyleyse, içinde bir elektrolitik iletken de bulunan bir devreye Ohm yasasını uygulamak istiyorsak (2.1) bağıntısını değil,

$$(U - U_k) / I = R \quad (11.9)$$

bağıntısını kullanmalıyız. (U_k , kutuplanma gerilimini göstermektedir.)

Belirli bir elektroliz olayındaki kutuplanma geriliminin maksimum değeri (pil geriliminin ters işaretlisi) Dizelge 7.1'de verilmiş olan standart potansiyellerden ve Nernst denkleminden yararlanarak,

$$U_k = \varepsilon_A^\circ - \varepsilon_K^\circ + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (11.10)$$

biçiminde hesaplanabilir. [Bu bağıntıyı çıkarınız ve (7.10) bağıntısıyla karşılaştırınız.] Kuşkusuz bu bağıntı çıkarılırken derişim kutuplanmasının sıfır olduğu, yani $c_1 = c_0$ olduğu varsayılmıştır.

ÖRNEK

HCl'nin elektrolizi için maksimum kutuplanma gerilimini hesaplayınız.

Maksimum kutuplanma gerilimi, klor elektrotla hidrojen elektrottan oluşmuş elektrokimyasal pilin geriliminin ters işaretlisidir. Dolayısıyla, ya (7.10) bağıntısından hesaplayacağımız değerin ters işaretlisini alınız, ya da (11.10) bağıntısını kullanınız. Eğer $a_{\text{HCl}} = 1$, $P_{\text{hidrojen}} = P_{\text{klor}} = 1$ atm ise ve ayrıca hidrojen ve klor için aşırı potansiyel (Kesim 11.7) bulunmadığı varsayılırsa, HCl çözeltisinin elektrolizindeki maksimum kutuplanma gerilimi, (11.10) bağıntısından,

$$U_k = (1,360 - 0) + \frac{0,0592}{2} \log 1 = 1,360 \text{ v}$$

olarak bulunur. (Elektrot tepkimelerini yazarak $Q = 1$ olacağını gösteriniz.)

Görülüyor ki, elektrolizlenen maddenin ayrışması ancak elektrotların yapılarına ve özelliklerine bağlı belirli bir gerilim uygulanınca mümkün olmaktadır. Bu gerilim çözeltinin derişimine de bağlıdır. Ayrıca, bu gerilimin, uygulanabilecek en küçük gerilim olduğu da gözden kaçırılmamalıdır. Elektrot tepkimeleri ayrıca bir aşırı potansiyel gerektiriyorsa, elektrolizi yürütebilmek için bu aşırı potansiyelleri de uygulanacak gerilime eklemek gerekir. Aşırı potansiyelin ne olduğunu Kesim 11.7'de göreceğiz.

SORULAR-SORUNLAR 11.4

- 1 Derişim kutuplanması nedir? Niçin oluşur? Nasıl yok edilebilir?
- 2 Derişim kutuplanması nedeniyle elektrot potansiyelinde meydana gelen değişiklik nasıl hesaplanabilir? Bağintıyı çıkarınız.
- 3 Elektronik ve elektrolitik iletkenlerde, iletkene uygulanan gerilim ile iletkenin geçen akımın şiddeti arasında nasıl bir bağinti vardır?
- 4 Elektrokimyasal kutuplanma nasıl oluşur?
- 5 Bir elektroliz düzeneğine uygulanması gereken minimum gerilim nasıl hesaplanır? (Aşırı potansiyel bulunmadığını varsayınız.)
- 6 Ohm yasası elektrolitik iletkenlere nasıl uygulanır? Neden?
- 7 0,125 M HCl çözeltisini platin levhalarla elektroliz edebilmek için uygulanması gereken minimum dış gerilim ne kadardır? (Aşırı potansiyel bulunmadığını varsayınız.)

SORUNLARIN YANITLARI

7 1,47 V.

11.5 AYRIŞMA GERİLİMİ

Bir elektroliz sisteminde elektrolizi başlatmak için uygulanması gereken en küçük potansiyel farkına, elektroliz edilen elektrolitin **ayrışma gerilimi** denir. Kuşkusuz, ayrışma gerilimi iki elektrottaki iyon tepkimelerini oluşturmak için gereken **yüksüzleştirme potansiyellerinin** toplamına eşittir. Elektrotlarda bir aşırı potansiyel söz konusu değilse, ayrışma gerilimi, elektroliz başlamadan önce var olan elektrokimyasal pilin geriliminin ters işaretlisi olur. Ama, elektrotların yalnız birinde

DİZELGE 11.1 Çeşitli maddelerin çözeltilerinin platin levhalarla elektrolizinde ortaya çıkan en büyük kutuplanma gerilimleri.

Elektrolit	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₃ PO ₄	NaOH	KOH	NH ₄ OH*
En büyük U _k (V)	1,67	1,69	1,70	1,69	1,67	1,74
Elektrolit	Na ₂ SO ₄		ZnSO ₄		AgNO ₃	
En büyük U _k (V)	2,21		2,35		0,70	
Elektrolit	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
	(2 N)	(1 N)	(0,5 N)	(1/6 N)	(1/16 N)	(1/32 N)
En büyük U _k (V)	1,26	1,31	1,34	1,41	1,62	1,69

bile bir aşırı potansiyel varsa, ayrışma geriliminin mutlak değeri pil geriliminden büyük olacaktır.

Çözelti derişimi bilinen bir elektroliz sisteminde elektrotlarda arı katılar oluşuyorsa, ayrışma gerilimini kuramsal olarak kolayca hesaplamak mümkündür. Ama elektrotlarda katı veya sıvı çözeltiler oluşuyorsa veya gazlar açığa çıkıyorsa ayrışma gerilimi kuramsal bir hesapla bulunamaz. Çünkü, ayrışma gerilimi böyle durumlarda elektrotların biçimine, boyutuna, elektrot yüzeylerinin yapısına, gazların çıkış koşullarına ve bunlara benzer belirlenemeyen diğer birçok etkene bağlı olur. Bu nedenle, herhangi bir elektrolit için, çeşitli koşullar altında aynı kalan bir ayrışma geriliminin varlığından söz edilemez.

İyonların yüksüzleşme potansiyelleri için de durum böyledir. Bir elektroliz sistemi için belirlenen elektrokimyasal kutuplanma gerilimi, yalnızca bir dış potansiyel farkı uygulandığı zaman ortaya çıkan ve elektrolizi engellemeye çalışan (engelledebilsin veya engelleyemesin) bir gerilim olarak düşünülmelidir. Elektrotların maksimum kutuplanmasının uygulanan dış gerilimden ancak biraz küçük olduğu özel durumlarda, uygulanacak dış gerilimin iyonların yüksüzleşme potansiyellerinin toplamına (ayrışma gerilimine) eşit olduğu düşünülebilir. Yani kutuplanma gerilimi minimum ayrışma gerilimini kestirmekte kullanılabilir.

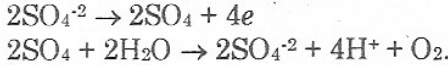
Çeşitli maddelerin elektrolizinde ortaya çıkan kutuplanma gerilimleri Dizelge 11.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, orta derişimdeki oksijenli asitlerin ve bazların platin üzerindeki

kutuplanma gerilimleri birbirine çok yakındır. Kutuplanma gerilimleri, çözeltilerin elektrolizi için gereken serbest enerji miktarıyla bağlantılı olduğuna göre, anotta ve katotta oluşan tepkimelerin, söz konusu çözeltilerin elektrolizinde hep aynı olduğu düşünülebilir. Gerçekten, bütün bu çözeltilerin elektrolizinde katotta hidrojen, anotta oksijen çıkar. Asit çözeltilerinin elektrolizinde katotta $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ tepkimesine göre hidrojen çıkması zaten beklenir. Ama baz çözeltilerinde hidrojen iyonlarının da alkali metal iyonlarının da indirgenmesi beklenmez. Çünkü böyle çözeltilerde hidrojen iyonları çok azdır ve akımın çok büyük bir kısmı alkali metal iyonları tarafından taşınmaktadır. Dolayısıyla, katoda yeterli sayıda hidrojen iyonu gelmesi ve fark edilir miktarda hidrojen gazı çıkması beklenmez. Öyleyse bazik çözeltilerin elektrolizinde katotta nasıl oluyor da hidrojen gazı çıkabiliyor? Bu ancak, elektrotta soğurulmuş suyun $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$ denklemine göre ayrışmasıyla mümkün olabilir.

Eskiden, bazik çözeltilerin ve alkali metal tuzu çözeltilerinin elektrolizinde hidrojen çıkması olayı farklı bir şema ile açıklanırdı. Örneğin, KOH çözeltisinin elektrolizinde katotta önce potasyum iyonlarının $2K^+ + 2e \rightarrow 2K$ tepkimesine göre indirgendiği, sonra, açığa çıkan potasyumun suyla etkileşerek $2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$ tepkimesine göre hidrojeni serbest hale getirdiği varsayıldı. Bu düşünüşe göre hidrojen bir yan tepkimenin ürünü olarak ortaya çıkıyordu. Bu varsayım gerçeğe uygun değildir. Sulu çözeltilerde potasyum iyonlarının yanı sıra hidrojen iyonları da bulunur. Elektrot potansiyeli dışardan elektron gönderilerek eksileştirilirken önce hidrojen iyonunun yüksüzleşme (indirgenme) potansiyeline erişilir. (Bu potansiyel nötral çözeltilerde yalnızca -0,4 V kadardır.) Dolayısıyla önce hidrojen gazı çıkmaya başlar. Potasyum iyonunun indirgenme potansiyeli, Dizelge 7.1'den görüleceği gibi -2,925 V kadardır. Sulu bir çözeltinin elektrolizi sırasında bu değere erişilmesi mümkün değildir. Çünkü, daha az eksi gerilimlerde hidrojen ve oksijen çıkmaktadır. Suyun ayrışma tepkimesi nedeniyle, çözeltide su bulunduğu sürece hidrojen ve hidroksil iyonları daima bulunacağına göre potasyum iyonunun indirgenmesine sıra gelmeyecek demektir.

Bazık çözeltilerin elektrolizinde anotta oksijen çıkması hidroksil iyonlarının yükseltgenmesiyle gerçekleşir: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^-$. Asitli çözeltilerde ise hidroksil iyonu çok azdır. Dolayısıyla oksijen çıkışı ancak su moleküllerinin yükseltgenmesiyle gerçekleşebilir: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4e^-$. Daha yüksek anot potansiyelleri (2,5-3 V) uygulanıyorsa anotta başka tepkimeler de meydana gelebilir. Örneğin, perklorat asidinin sulu çözeltisinin elektrolizinde gene anotta oksijen oluşur; ama bu oksijen su molekülünden değil HClO_4 molekülünden çıkar.

Oksijenli asitlerin veya bunların tuzlarının elektrolizinde oksijen çıkması, eskiden, anyonun yüksüzleştiği ve böylece oluşan serbest radikalın suyu etkilemesiyle oksijenin serbest kaldığı düşünülmekteydi. Örneğin, art arda şu tepkimelerin olduğu varsayılırdı:



Bu düşünüş de yanlıştır. Böyle çözeltilerde bulunan iyonların içinde indirgenme potansiyeli en küçük olanı OH^- iyonudur. Dolayısıyla önce bu iyon yükseltgenir ve oksijen ondan çıkar.

Bir kere daha söylersek, asitlerin, bazların, alkali ve toprak alkali metal tuzlarının elektrolizinde anot ve katotta hep aynı tepkimeler olur; sonuçta su ayrışır. Bu elektrolizlerin temel tepkimesi oksijen ve hidrojen çıkışıdır. Diğer iyonların görevi yalnızca elektroliz için gereken iletkenliği sağlamaktır. Bu söylediklerimizin, dış gerilimin kutuplanma gerilimine yakın büyüklükte olduğu hallerde de geçerli olabilmesi için, elektrot metali olarak Pt, Pd gibi metallerin kullanılmış olması gerekir. Çünkü hidrojenin bu metaller üzerindeki aşırı potansiyeli yok sayılabilecek kadar küçüktür. Diğer madde çözeltilerinin elektrolizinde oluşan kutuplanma gerilimleri, elektrot tepkimelerinin farklı oluşuna bağlı olarak farklı değerlerde olur.

Hidrojenden daha büyük indirgenme potansiyeline sahip metallerin tuzlarının sulu çözeltileri elektroliz edilirse katotta hidrojen değil metal açığa çıkabilir. Oksijen içermeyen asitlerin ve

bunların tuzlarının sulu çözeltilerinin elektroliz edilmesi halinde anotta genellikle elektrolitin anyonu yükseltgenir.

Klorür asidinin elektroliz sırasında gösterdiği davranışları incelemek ilgi çekicidir. Derişik HCl çözeltilerinin elektrolizinde anotta klor çıkarken seyreltik çözeltilerde oksijen çıkar. Kutuplanma gerilimi ise derişimle değişir (Dizelge 11.1). Asit çözeltisi seyreltildikçe klorür iyonlarının etkinliği azalır. Böylece klor elektrodun potansiyeli artılaşır ve OH^- iyonlarının indirgenme potansiyelinin üstüne çıkar. O zaman OH^- iyonları (veya su molekülleri) yükseltgenmeye başlar. Anot tepkimesi değişir; oksijen çıkar.

SORULAR 11. 5

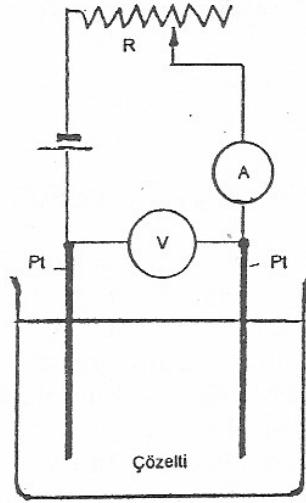
- 1 Ayrışma gerilimi nasıl tanımlanır? Kuramsal olarak neye eşittir? Kuramsal hesaplarla hangi elektroliz sistemlerinin ayrışma gerilimleri belirlenebilir?
- 2 Oksijenli asitlerin, bazların ve bunların tuzlarının ayrışma gerilimi niçin hemen hemen aynı değerdedir?
- 3 KOH çözeltisinin elektrolizi eskiden nasıl açıklanıyordu? Şimdi nasıl açıklanmaktadır?
- 4 Derişik ve seyreltik HCl çözeltilerinin elektrolizinde anotta farklı maddelerin ortaya çıkmasının sebebi nedir?

11.6 AYRIŞMA GERİLİMİNİN DENEYLE BELİRLENMESİ

Ayrışma gerilimlerinin ancak sınırlı hallerde kuramsal olarak hesaplanabilmesi bu niceliğin denel olarak belirlenmesi zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır. Bu amaçla kullanılan düzenek Şekil 11.2'de gösterilmiştir. Deney sırasında, ayarlı R direncinin yardımıyla, elektrotların arasına çeşitli gerilimler uygulanır. Her seferinde devreden geçen akımın şiddeti ölçülür. Ölçülen akım şiddetleri uygulanan gerilim değerlerine karşı grafiğe geçirilirse Şekil 11.1'de görülene benzer, iki ayrı doğrudan oluşmuş bileşik bir eğri elde edilir. Eğriyi oluşturan iki doğru uzatılarak kesiştirilir ve kesim noktasının absisi aranan ayrışma gerilimi

olarak anlamlandırılır. Bazen, dik doğrunun absis eksenini kestiği noktadaki değer de ayrışma gerilimi olarak kullanılabilir. (İki değer arasındaki fark zaten pek büyük değildir.)

Deneyle bulunan ayrışma gerilimleri bazen, kuramsal olarak beklendiği gibi, elektroliz sisteminin karşılığını oluşturan pilin geriliminin ters işaretlisidir. Ama bazen de pil geriliminden daha büyüktür. Demek ki, elektrotların birinin (veya ikisinin) potansiyeli bazı nedenlerle büyümekte, böylece, ters elektrot



ŞEKİL 11.2 Çözeltilerin ayrışma gerilimini deneyle bulmak için kullanılan düzenek.

tepkimelerini oluşturabilmek için, bu artan potansiyeli de yenebilecek daha büyük bir dış gerilim uygulanması gerekmektedir. Bu olayın ayrıntılarını gelecek kesimde göreceğiz.

SORULAR-SORUNLAR 11.6

- 1 Ayrışma gerilimi deneyle nasıl belirlenir?
- 2 Denel ayrışma geriliminin bazen pil geriliminden büyük olması nasıl açıklanır?
- 3 Bir kadmiyum sülfat çözeltisinin elektrolizinde, çeşitli gerilimler uygulandığı zaman devreden geçen akımların şiddeti aşağıda verilmiştir.

U (V)	0,5	1,0	1,5	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	3,0
I (A)	0,002	0,004	0,006	0,007	0,008	0,028	0,069	0,110	0,192

Bir grafik çizerek kadmiyum sülfatın ayrışma gerilimini belirleyiniz.

- 4 $Pt | HBr (m = 0,05; \gamma = 0,860) | Pt$ şemasıyla gösterilen elektroliz sisteminin kuramsal tersinir ayrışma gerilimi ne kadardır?

SORUNLARIN YANITLARI

3 2,10 V.

4 1,224 V.

11.7 AŞIRI GERİLİM - AŞIRI POTANSİYEL

Elektroliz sistemindeki elektrotların birinde (veya ikisinde) elektrokimyasal kutuplanma meydana geliyorsa, elektrolizi başlatabilmek için uygulanması gereken minimum gerilim, sistemin elektrokimyasal kutuplanma gerilimine eşit olmalıdır. Elektrokimyasal kutuplanma geriliminin, elektrotların tersinir potansiyelleri (iyonların yüksüzleşme potansiyelleri) arasındaki farka (pil geriliminin ters işaretlisine) eşit olduğunu biliyoruz. Ama bazen, elektrolizi başlatabilmek için, elektrotların denge potansiyellerinin farkı kadar olan gerilim yetmez. Bundan belirli bir miktar kadar büyük bir dış gerilim uygulanması gerekir. Ayrışma gerilimi dediğimiz bu gerilimi deneyle belirleyebiliyoruz (Kesim 11.6). Denel ayrışma gerilimi ile kuramsal ayrışma gerilimi (pil geriliminin ters işaretlisi) arasındaki farka **aşırı gerilim** deniyor.

Aşırı gerilim, anot ve katot potansiyellerindeki artışların (yani **aşırı potansiyellerin**) bileşkesi olarak ortaya çıkar. Anotta ε_A potansiyeliyle (anodun dengedeki indirgenme potansiyeli) yükseltgenmesi beklenen bir anyon, bazı nedenlerle, daha büyük bir $\varepsilon'_A = \varepsilon_A + |\eta_A|$ indirgenme potansiyeline (daha küçük bir yükseltgenme potansiyeline) sahipmiş gibi (yani daha zor olarak) yükseltgenebiliyor olabilir. η_A 'ya anodun aşırı potansiyeli diyoruz. Bunun gibi, katotta ε_K potansiyeliyle (katodun dengedeki indirgenme potansiyeli) indirgenmesi gereken bir katyon da, $\varepsilon'_K = \varepsilon_K - |\eta_K|$ gibi daha küçük bir potansiyele sahipmiş gibi (yani daha zor olarak) indirgenebilir. η_K , katodun aşırı potansiyelidir. Buna göre, anot ve katottaki aşırı potansiyeller için şu eşitlikleri yazabiliriz:

$$\begin{aligned} |\eta_A| &= \varepsilon'_A - \varepsilon_A \\ |\eta_K| &= \varepsilon_K - \varepsilon'_K. \end{aligned} \quad (11.11)$$

Ayrıca, ayrışma gerilimi dediğimiz nicelik, anodun ve katodun *değişmiş* elektrot potansiyelleri arasındaki farka eşit olduğuna göre,

$$\begin{aligned}\Delta \varepsilon_{ay} &= \varepsilon'_A - \varepsilon'_K = (\varepsilon_A + |\eta_A|) - (\varepsilon_K - |\eta_K|) \\ &= \varepsilon_A - \varepsilon_K + (|\eta_A| + |\eta_K|)\end{aligned}$$

işlemlerini yaparak,

$$\Delta \varepsilon_{ay} = -\Delta \varepsilon_{pil} + (|\eta_A| + |\eta_K|) \quad (11.12)$$

bağıntısını da yazabiliriz. Buradan, *aşırı gerilim* için,

$$\Delta \eta = |\eta_A| + |\eta_K| \quad (11.13)$$

eşitliğini yazabileceğimiz de görülüyor. Pil gerilimine bu aşırı gerilimi ekleyerek elde edeceğimiz gerilim değerinin kuramsal olarak elektrolizi başlatmaya yetmesi beklenir. Ama, uygulamada, çözeltinin elektriksel direncinin ortaya çıkardığı gerilim düşmesi nedeniyle, bu gerilimi biraz daha artırmak gerekir. Yani, gerçek ayrışma gerilimi, (11.12) bağıntısından hesaplanandan biraz daha büyük olur.

Bir elektrottaki aşırı potansiyelin büyüklüğü, elektrot metalinin cinsi, ara yüzden geçen akımın yoğunluğu (birim yüzeyden geçen akım şiddeti), çözeltinin bileşimi vb gibi etkenlere bağlıdır. Dolayısıyla, farklı elektrokimyasal sistemlerin aşırı potansiyelleri de farklı olur. Endüstride çeşitli alanlarda (suyun elektrolizi, klor elde edilmesi, akümülatör ve pillerin çalışması, korozyon, vb) hidrojen çıkışı tepkimesinin büyük bir önemi olduğu için, bu elektrokimyasal olay ve dolayısıyla hidrojenin aşırı potansiyeli bütün ayrıntılarıyla incelenmiştir. Hidrojenin cıva üzerindeki aşırı potansiyeli $j = 1,00 \text{ A/m}^2$ akım yoğunluğu için 0,94 V kadardır. Hidrojen ve oksijenin 10 A/m^2 akım yoğunluğu altında çeşitli metaller üzerinde gösterdiği aşırı potansiyeller Dizelge 11.2'de verilmiştir. Dizelgedeki verilerden anlaşıldığı gibi, aynı bir hidrojen çıkışı tepkimesinin aşırı potansiyeli çözeltinin bileşimine de biraz bağlıdır ama, asıl elektrot metalinin cinsine bağlı olmaktadır. Siyah platin üzerinde hemen hiç aşırı potansiyel

DİZELGE 11.2 1 N HCl ve 2 N H₂SO₄ çözeltilisinden hidrojen çıkarmak için ve 1 N KOH çözeltilisinden oksijen çıkarmak için gereken aşırı potansiyeller. ($j = 10 \text{ A/m}^2$).

Elektrot Metali	Aşırı Potansiyeller		
	1 N HCl'de	2 N H ₂ SO ₄ 'te	1 N KOH'da
Platin (siyah)	0,01	0,02	0,40
Platin (parlak)	0,26	0,02	0,72
Altın	0,17	0,24	0,67
Nikel	0,33	-	-
Demir	0,40	-	-
Gümüş	0,46	0,48	0,58
Bakır	0,54	0,48	0,42
Alüminyum	0,58	-	-
Kalay	0,85	-	-
Kurşun	0,88	0,52	-
Çinko	-	0,72	-
Kadmium	0,99	-	-
Cıva	1,04	0,86	-

gerektirmeden çıkabilen hidrojen, cıva üzerinde ancak 1 V kadar aşırı potansiyelle çıkabilmektedir.

Aşırı potansiyelin akım yoğunluğuyla nasıl değiştiği I. Tafel tarafından geliştirilen ampirik bir bağıntıyla anlatılabilir:

$$\eta = a + b \log j. \quad (11.14)$$

Bu bağıntıdaki a ve b birer sabittir; j ise, A/cm^2 cinsinden akım yoğunluğudur. a 'nın fiziksel anlamı kolayca açıklanabilir. Akım yoğunluğu 1 A/cm^2 ise, $a = \eta$ olacaktır. Yani, a sabiti, akım yoğunluğunun 1 A/cm^2 olduğu haldeki aşırı potansiyel değerine eşittir. Aşırı potansiyel metalin cinsine bağlı olduğuna göre, a sabiti de metale göre değişen, metale özgü bir sabittir. (11.14) denklemindeki b sabiti ise metalin cinsine pek bağlı değildir. Bu sabit daha çok, ara yüzde meydana gelen tepkimenin cinsine bağlıdır ve yaklaşık değerini,

$$b \approx 2 \times 2,30 \times \frac{RT}{nF} \quad (11.15)$$

bağıntısından hesaplamak mümkündür. Bağıntıya göre $n = 1$ için b 'nin değerinin $0,116 \text{ V}$ kadar olması beklenir. Dizelge 11.3'te

DİZELGE 11.3 Çeşitli katotlardan hidrojen çıkışı tepkimesi için Tafel denklemindeki sabitlerin sayısal değerleri. (20°C'de).

Elektrot Metali	Elektrot Çözeltisi	a (V)	b
Kurşun	1,0 N H_2SO_4	1,533	0,118
Talyum	1,7 N H_2SO_4	1,55	0,140
Cıva	5,0 N H_2SO_4	1,400	0,116
Cıva	1,0 N HCl	1,390	0,119
Cıva	0,1 N KOH	1,430	0,093
Kadmiyum	1,7 N H_2SO_4	1,450	0,120
Çinko	1,0 N H_2SO_4	1,24	0,118
Kalay	1,0 N HCl	1,24	0,116
Bakır	0,1 N HCl	0,790	0,117
Gümüş	1,0 N HCl	0,320	0,060
Gümüş	5,0 N HCl	0,470	0,070
Demir	1,0 N HCl	0,770	0,130
Demir	4,8 N NaOH	0,350	0,070
Nikel	0,11 N NaOH	0,64	0,100
Kobalt	1,0 N HCl	0,62	0,140
Palladyum	0,1 N KOH	0,637	0,125
Tungsten	1,0 N HCl	0,23	0,040
Tungsten	5,0 N HCl	0,550	0,110
Platin (parlak)	1,0 N HCl	0,10	0,13
Platin (siyah)	0,5 N HCl	0,073	0,028

çeşitli elektrotlar için a ve b sabitlerinin sahip olduğu denel değerler de gerçekten böyle olduğunu gösteriyor. Buna göre, Tafel denkleminde, akım yoğunluğunun her on kat artışına karşılık aşırı potansiyelin her seferinde 0,116 V kadar artacağı da kestirilebilir. Deneyler bunun da doğru olduğunu göstermektedir. Dikkati çeken diğer bir husus da, elektrot çözeltisinin suyla, metil alkolle veya eterle hazırlanmasının b 'nin değerini pek etkilememesidir. Yani, Dizelge 11.3'te verilen değerler metil alkol veya eterle hazırlanmış çözeltiler için de kullanılabilir.

Tafel denklemi büyük akım yoğunlukları için çok geniş bir aralıkta kullanılabilir. Ama akım yoğunluğu küçüldükçe (özellikle sıfır dolaylarında) denel değerler ile denklemden hesaplanan değerler arasında büyük farklılıklar görülmeye başlar. Çünkü, akım yoğunluğu sıfıra yaklaştıkça $\log j$ çok büyük eksi değerler almaya başlamaktadır. $j = 0$ için $\log j = -\infty$ olur ve dolayısıyla η da $-\infty$ değerini alır. Oysa, gerçekte, $j = 0$ için η da sıfır olmaktadır.

Aşırı potansiyel, kullanılan elektrot metalinin çeşidinden ve akım yoğunluğundan başka etkenlere de bağlıdır. Örneğin, bazı

ayrıcılıklar dışında, sıcaklık arttıkça aşırı potansiyel azalır. (Siyah platin üzerindeki aşırı potansiyeller sıcaklıkla pek değişmez.) Elektrotta çıkan gazın basıncı da aşırı potansiyeli etkiler. Gaz basıncı yükseldikçe aşırı potansiyel hızla azalmaktadır. Hidrojenin metaller üzerindeki aşırı potansiyelinin elektrolizde kullanılan akımın frekansı arttıkça azaldığı görülmüştür. Zaman da aşırı potansiyeli etkiler; elektrottaki aşırı potansiyel zamanla artar ve bir süre sonra en büyük değerini alır. Yüzey gerilimini azaltan maddelerin çözeltiye katılması aşırı potansiyeli artırır. Bunlardan başka, elektrot metalinin yüzey yapısı ve yüzeydeki kirler aşırı potansiyeli çok değiştirir. Siyah platin ile parlak platin arasındaki büyük aşırı potansiyel farkı yüzey yapısının önemini açıkça gösteriyor. Metalin yüzeyindeki kirler sabit olmadığı ve elektroliz sırasında boyuna değiştiği için aşırı potansiyel de sürekli olarak değişir. Bu nedenlerle, Dizelge 11.2'de verilen aşırı potansiyel değerlerini çok kesin değerler olarak değerlendirmemek gerekir.

ÖRNEKLER

- 1 Ortalama etkinlik katsayısı 0,300 olan 0,100 N sülfat asidi çözeltisinde kurşun üzerinden hidrojen çıkarırken ne kadar aşırı potansiyel gerektiğini belirlemek için yapılan bir deneyde, kurşunlu elektrot ile normal kalomel elektrottan oluşan pilin gerilimi ayrışma başladığı anda 1,0650 V olarak ölçülmüştür. Hidrojenin kurşun üzerindeki aşırı potansiyelini hesaplayınız. (Normal kalomel elektrodun 25°C'deki potansiyeli 0,2810 V'tur.)

Pil geriliminden N-kalomel elektrodun potansiyeli çıkarılırsa hidrojenin kurşunlu elektrottaki ayrılma potansiyeli bulunur:

$\varepsilon_{ay} = 1,0650 - 0,2800 = 0,7850$ V. Bu değer, tersinir elektrot potansiyeli ile aşırı potansiyelin toplamına eşittir. Elektrotta meydana gelen tepkime $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ tepkimesi olduğuna göre, tersinir elektrot potansiyeli,

$$\varepsilon = 0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{a_{H^+}} = 0,0592 \log(0,100 \times 2 \times 0,300) = -0,0723 \text{ v}$$

olur. Buna göre, $\eta = 0,7850 - (-0,0723) = 0,8573$ V olarak bulunur.

- 2 2,0 N sülfat asidi çözeltisi, anotta kurşun katotta cıva kullanılarak elektroliz ediliyor. Anotta oksijen katotta hidrojen çıktığına göre 25°C'deki ayrışma gerilimini hesaplayınız. (Oksijenin kurşun üzerindeki aşırı potansiyeli 0,31 V kadardır.)

Suyun hidrojen ve oksijene ayrışması için gerekli kuramsal ayrışma gerilimini kolayca hesaplayabiliriz. $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O (s)$ tepkimesinin 25°C'deki serbest enerji değişimi -237,2 kJ kadardır. Bunun tersi olan ayrışma tepkimesinin serbest enerji değişimi ise 237,2 kJ olur. Buna göre, ayrışma tepkimesi veren bir pilin standart gerilimi, (7.4) bağıntısından -1,23 V olarak hesaplanır. (Elektroliz kabındaki kuramsal ayrışma gerilimi bunun ters işaretlisi olacaktır.) Bu pil gerilimini ve elektrotlardaki aşırı potansiyelleri (11.12) bağıntısında yerine koyarak gerçek ayrışma gerilimi hesaplanabilir (hidrojenin cıva üzerindeki aşırı potansiyeli Dizelge 11.2'de 0,86 V olarak veriliyor):

$$\Delta \varepsilon_{ay(gerçek)} = -(-1,23) + (0,31 + 0,86) = 2,40 \text{ V.}$$

- 3 1,0 A/m² akım yoğunluğu için, hidrojenin parlak platin üzerinde 0,26 V kadar bir aşırı potansiyeli vardır. Hidrojenin bu koşullarda pH'sı 2,5 olan bir çözeltiden ayrılma potansiyelini hesaplayınız.

Elektrot tepkimesi $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ olduğuna göre, pH'sı 2,5 olan çözeltiyi içeren elektrodun kuramsal potansiyeli,

$$\varepsilon_K = 0 - 0,0592 \log \frac{1}{a_{H^+}} = -0,0592 pH = -0,148 \text{ V}$$

olur. Aşırı potansiyel, indirgenmeyi zorlaştıracak (yani indirgenme potansiyelini küçültecek) yönde etkiyecektir. Öyleyse, katottaki ayrılma potansiyeli, $\varepsilon_{ay(gerçek)} = -0,148 - 0,26 = -0,41 \text{ V}$ olmalıdır. Elektroliz sırasında anotta katot arasına uygulanması gereken ayrışma geriliminin öbür elektrodun çeşidine bağlı olacağı ve (11.12) bağıntısından hesaplanması gerekeceği açıktır.

SORULAR 11.7

- 1 Aşırı gerilim ne demektir? Aşırı potansiyel ne demektir? Ayrışma gerilimiyle pil gerilimi ve aşırı potansiyeller arasında nasıl bir matematiksel bağıntı vardır?
- 2 Aşırı potansiyelin büyüklüğü nelere bağlıdır? Ayrıntılarıyla ve örneklerle açıklayınız.

- 3 Tafel denklemi neyi anlatır? Denklemdaki sabitlerin anlamı nedir? Bu denklem bütün akım yoğunluklarında deneylere uygun sonuç verir mi?
- 4 Asitli bir çinko sülfat çözeltisinin elektrolizinde katotta hidrojen anotta oksijen çıkması beklenirken katotta çinko toplanmasını nasıl açıklayabilirsiniz?

11.8 AŞIRI POTANSİYELİN OLUŞ NEDENLERİ

Aşırı potansiyel genellikle elektrokimyasal olayların hızının düşük olması nedeniyle ortaya çıkar. Elektrokimyasal tepkimeler art arda adımlarla yürüyen karışık olaylardır. Bu art arda adımlardan herhangi birinin herhangi bir nedenle yavaşlaması bütün olayın dengesini bozar ve bir aşırı potansiyel doğmasına neden olur. Bütün elektrokimyasal olaylarda aşırı potansiyelin doğuş nedeni ilke olarak hemen hemen aynıdır. Bu nedenle, hidrojenin aşırı potansiyelinin nasıl oluştuğu konusu (bu konu en iyi incelenmiştir) üzerinde durarak diğer aşırı potansiyellerin oluşumu hakkında da fikir sahibi olabiliriz. Hidrojen iyonunun yüksüzleşerek hidrojen gazı haline dönüşmesi ilk bakışta çok basit bir elektrot tepkimesi gibi görünür ama, gerçekte art arda adımlardan oluşan karışık bir olaydır. Bu adımları sırayla görelim:

A. Elektrokimyasal tepkimeler elektrottaki ara yüzde meydana gelir. Öyleyse, tepkimenin yürümesi için, hidrojen iyonlarının hızla ara yüze gelebilmeleri gerekir. **Difüzlenme adımı** olarak adlandırabileceğimiz bu olayın hızı iyonların hareket yeteneğine ve difüzlenme hızına bağlı olacaktır.

B. Hidrojen iyonları çözeltide çıplak olarak bulunmaz. Daima su molekülleriyle sarılmış hidronyum iyonu halindedir. Hidrojen iyonunun ara yüzde yüksüzleşerek hidrojen gazı meydana getirebilmesi için önce bağlı bulunduğu su molekülünden ayrılması gerekir. Bu basamağa **dehidrasyon adımı** diyeceğiz.

C. Ara yüze gelen çıplak hidrojen iyonları (protonlar) elektron alarak nötral hidrojen atomu haline gelir. Oluşan hidrojen atomları elektrot metali tarafından soğurulur. Olayın bu basamağını **yüksüzleşme ve soğurulma adımı** olarak adlandırabiliriz.

Ç. Elektrot metalinin yüzeyi soğurulan hidrojen atomlarıyla doyunca, atomlar birleşerek hidrojen molekülleri oluşturur ve gaz halinde çözeltiye geçer. Bu basamağa **molekülleşme adımı** diyebiliriz.

D. Çözelti hidrojen molekülleriyle aşırı doymuş hale gelince gaz kabarcıkları oluşur ve bu kabarcıklar yükselerek gaz fazına çıkar. Bu basamağa **gaz çıkışı adımı** diyebiliriz.

Bu adımların herhangi birisi diğerlerinden daha yavaş ise, katottaki ara yüzde harcanan elektron sayısının azalacağı ve böylece katot potansiyelinin büyüyeceği açıktır. Acaba hidrojenin aşırı potansiyeline hangi adımdaki yavaşlık neden olmaktadır? Hidrojenin aşırı potansiyelini açıklamak için geliştirilen kuramların dayandığı adımlar birbirinden farklıdır. Örneğin, C. Müller'in geliştirdiği kuramda en yavaş yürüyen adımın gaz çıkışı adımı (sonuncu adım) olduğu varsayılmıştır. M. Le Blanc'a göre dehidrasyon adımı en yavaştır. A. Smits'e göre, yüksüzleşme ve soğurulma adımı tepkime hızını belirlemektedir. Tafel'e göre molekülleşme adımı, Nernst'e göre soğurulma adımı en yavaş yürümektedir.

Bu kuramlardan bazılarının yalnızca tarihsel bir önemi vardır. Molekülleşme ve yüksüzleşme adımlarını temel alan kuramlar ise geçerliklerini günümüzde de korumaktadır. Herhangi bir kuramın sonuçlarının denel verilere uyması gerekeceğine göre, aşırı potansiyel kuramlarının da deney sonuçlarından çıkarılan Tafel denklemini açıklayabilmesi beklenir. Tafel'in kendisi, molekülleşme adımının en yavaş olduğunu varsayarak geliştirdiği kuramdan çıkarak (11.14) denklemini elde etmeyi başarmış (1905) ve Tafel kuramı uzun süre gözde bir kuram olarak varlığını sürdürmüştür. Ama bu kuramın önemli bir kusuru vardır. Kurama dayanarak türetilen denklemde b sabitinin değeri 0,029 olmaktadır. Oysa denel değer 0,116'dır. Bu uyumsuzluk, Tafel kuramında elektrot yüzeyinin heterogen yapısının ve soğurulan atomlar arasındaki itme kuvvetinin göz önüne alınmamış olmasından kaynaklanmaktadır. Daha sonra çeşitli bilim adamlarının kuramı geliştirmeleriyle b sabiti için 0,116 değeri elde edilebilmiştir. Molekülleşme kuramı, elektrot metalinin hidrojenin aşırı potansiyelini etkileyişini ilk defa açıklayan aşırı kuramdır.

Son zamanlarda, karışık elektrokimyasal tepkimelerin hızının yüksüzleşme adımıyla belirlendiğini varsayan kuram gitgide daha fazla ilgi çekmektedir. Bu düşünce daha önce de ortaya atılmış (Smits), fakat iyonların yüksüzleşmesinin yavaş olacağı pek akla yakın görülmediği için uzun süre üzerinde durulmamıştır. 1930'da T. Erdey-Gruss ve M. Volmer'in iyonların yüksüzleşmesinin de oldukça büyük bir etkinleşme enerjisi gerektirdiğini ve bu nedenle yüksüzleşme olayının yavaş yürüyeceğini göstermelerinden sonra ilgi bu kuram üzerinde yoğunlaşmaya başlamıştır. Volmer, yüksüzleşme kuramına dayanarak Tafel denklemini türetmeyi de başarmıştır.

Volmer kuramında metal-çözelti ara yüzünün yapısı dikkate alınmamıştır. Kuram bu nedenle, hidrojenin aşırı potansiyelinin elektrolitin bileşiminden etkilenmesini açıklayamamaktadır. Elektrokimyasal tepkimelerin kinetiğinin elektrikli çift katmanın yapısından etkilenmesi, ilk önce A. Frumkin tarafından hesaba katılmıştır. Frumkin, bir yandan, ara yüzle iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmenin tepkime bölgesindeki iyon derişimini etkilediğini, öte yandan, çift katmanın özelliklerinin elektrot tepkimesinin etkinleşme enerjisini değiştirdiğini göstermiştir.

Gerçekte, gaz çıkışı adımını ve iyon yüksüzleşmesi adımını temel alan iki kuramın birlikte uygulanması gerekir. Yavaş yüksüzleşme kuramı hidrojenin aşırı potansiyelindeki değişmelerle ilgili olayların çoğunu açıklayabilmekte ve ayrıca, cıva ve kurşun gibi büyük aşırı potansiyele neden olan (yani hidrojeni düşük enerjiyle soğurabilen) metallere de uygulanabilmektedir. Yavaş gaz çıkışı kuramı ise daha çok, aşırı potansiyeli düşük (hidrojeni yüksek enerjiyle soğurabilen) platin ve nikel gibi metallere uygulanabiliyor.

Katı bir metalin yüzeyinde hem geometrik bakımdan hem de enerji bakımından büyük bir heterogenlik vardır. Bu nedenle, hidrojenin metal yüzeyinde soğurulması için gereken enerji, yüzeyin orasından burasına büyük ölçüde değişir. Örneğin, platin yüzeyinin farklı yerlerindeki (farklı soğurulma merkezlerindeki) soğurulma enerjileri arasında 40 kJ kadar fark olabilmektedir.

Böyle olunca, gerek hidrojen iyonlarının yüksüzleşme hızı, gerekse oluşan atomların molekülleşme hızı soğurulma merkezine göre çok değişebilir. Dolayısıyla, belirli bir elektrokimyasal tepkimeyi veren bir elektrotta, elektrot yüzeyinin farklı yerlerinde hızı belirleyen adım da farklı olabilir. Gerçekten böyle olduğu hidrojenin nikel üzerindeki aşırı potansiyeliyle ilgili çalışmalarda ortaya çıkmıştır.

Yalnız hidrojenin değil öbür gazların ve bazı metallerin elektrolizinde de oldukça büyük olabilen aşırı potansiyellerle karşılaşıldığına göre, aşırı potansiyelin ortaya çıkışının elektrokimyasal tepkimelerin genel bir özeliği olduğu söylenebilir. Aşırı potansiyel yalnızca kuramsal olarak değil uygulamada da henüz çözüme kavuşturulamamış bir sorundur. Aşırı potansiyelin varlığı yüzünden endüstriyel elektrolizlerde büyük miktarda elektrik enerjisi kaybı olur. Bu nedenle, aşırı potansiyelin küçültülmesi uygulamalı elektrokimyanın en önemli amaçlarından biridir. Ama, karışık elektrokimyasal tepkimelerin mekanizması bilinmeden, hızı hangi adımın sınırladığını ve aşırı potansiyele neyin sebep olduğunu açıklığa kavuşturmadan bu sorunu tümüyle çözmek de olanaksızdır.

SORULAR 11.8

- 1 Aşırı potansiyelin ortaya çıkış nedenlerini anlatınız.
- 2 Katotta hidrojenin nasıl bir mekanizmayla indirgendiği düşünülür? Mekanizmadaki adımları ayrıntılı olarak açıklayınız.
- 3 Hidrojenin aşırı potansiyelinin oluşmasına sebep olan adım, tepkime mekanizmasındaki hangi adımdır? Bu konuyla ilgili kuramları anlatınız. Bu kuramların hangi olayları açıklayabildiğini, hangilerini açıklayamadığını belirtiniz.
- 4 Çeşitli kuramlardan belirli bir tanesinin seçilmemesinin sebebini nasıl açıklayabilirsiniz? Hangi durumlarda hangi kuram geçerlidir?

11.9 ELEKTROLİZLE METAL KAPLAMA

Elektroliz yardımıyla metal kaplama yapmanın uygulamada büyük bir önemi vardır. Kısaca **galvanoplasti** denilen bu yöntem 1837'de B. Jacobi tarafından bulunmuş ve o zamandan beri de çok çeşitli şekillerde uygulanmıştır. Ama, olayın kinetiğiyle ilgili

gelişmeler o kadar hızlı olmamıştır. Bunun başlıca nedeni deney zorluklarıdır. Her şeyden önce, katı bir elektrot yüzeyi tekdüze bir yapıda değildir ve dolayısıyla yüzeyin farklı kısımlarındaki kaplama hızı aynı olmamaktadır. Ayrıca, elektrot yüzeyinin değişik kısımlarının etkinliği kaplama işlemi sırasında zamanla değişebilmektedir. Bu nedenlerle, elektrokaplama deneylerinde elde edilen sonuçları başka benzer deneylerle yinelemek ve bunlardan nicel yasalar çıkarmak çok zor olmaktadır.

Bu konuda karşılaşılan zorlukların bir kısmı, iyonların yüksüzleşmesini tekdüze bir yüzeye sahip olan sıvı bir metal (cıva) üzerinde gerçekleştirerek yok edilebilir. Bu çeşit deneyler, metal iyonlarının cıva yüzeyinde amalgam oluşturarak büyük bir hızla indirgenebildiklerini göstermiştir. Buna göre, böyle bir sistemde oluşan kutuplanma başlıca derişim kutuplanması olabilir. Yine deney sonuçlarından anlaşıldığına göre, cıvayla amalgam oluşturmeyen demir grubu metallerin iyonları (Fe^{+2} , Ni^{+2} , vb) cıvanın yüzeyinde ancak büyük bir aşırı potansiyelle indirgenebilmektedir. Bunun nedeni belki cıvada az çözünen bu iyonların serbestçe dağılmış ve yüksek enerjili bir durumda bulunması, belki de bu iyonların yüksüzleşmesinin gecikmesidir. İkinci olasılığın geçerli olduğunu gösteren denel ipuçları vardır. Cıvayla amalgam yapabilen çinko, manganez, krom gibi metallerin iyonlarıyla yapılan modern ve güvenilir deneyler, bu iyonların da cıva yüzeyinde yavaş yüksüzleştiğini göstermektedir.

Metallerin katı metal yüzeylerde indirgenmesi tepkimesinin hızı iki etken tarafından belirlenir. Birinci etken, iyonun Helmholtz katmanındaki solvatize halinden sıyrılarak ara yüzün metal fazına geçmesindeki zorluk nedeniyle solvatize iyonların yüksüzleşmesinin yavaş yürümesidir. İkinci etken, indirgenen iyonların metal kristalini oluşturmakta gecikmesidir. Kristallenme iki adımda olur. Önce elektrot metalinin yüzeyinde iki boyutlu kristal çekirdekleri oluşur. Sonra bu çekirdekler maddenin kristal örgüsüne uyarak büyür. Bu adımların ikisinde de gecikmeler olabilir.

Gerçekte, çözeltiyle dengede bulunan kristal çekirdeğindeki maddenin kimyasal potansiyeli μ , metal fazındaki kitlesel

maddenin kimyasal potansiyeli μ_0 'dan daha büyüktür. Bu iki kimyasal potansiyelin arasındaki fark ne kadar büyükse, metali elektrolizle indirgeyebilmek için gereken aşırı potansiyel de o kadar büyük olur. Bu ilişkiyi,

$$\mu - \mu_0 = zF\eta \quad (11.16)$$

gibi bir matematiksel bağıntıyla anlatabiliriz. Aşırı potansiyel deneyle belirlenebilir. Dolayısıyla (11.16) denkleminde $\eta - \eta_0$ farkı hesaplanabilir. Bu fark kristal çekirdeğinin büyüklüğüne bağlı olduğuna göre, (11.16) bağıntısı çekirdeğin boyutu hakkında bilgi sahibi olmamıza olanak sağlar.

Oluşan bir kristal çekirdeğinin büyümesi için, elektrot metalinin yüzeyinde biriken atomların, bulundukları yerden kristal örgüsünün gerektirdiği yere kadar difüzyon (yüzey boyunca hareket etmeleri) ve örgüye bağlanmaları gerekir. Bu hareket hemen her zaman yavaş olur. Dolayısıyla bütün kaplama işleminin hızını belirleyebilir. [İyonların yüksüzleşme hızıyla belirlenen kaplama hızı (yani kristallerin büyüme hızı) yeni kristalleşme merkezlerinin oluşma hızından küçükse, kaplama daha yoğun, ince taneli ve dayanıklı olur.

SORULAR 11.9

- 1 Galvanoplasti ne demektir? Bu yöntemin kinetiğiyle ilgili incelemelerde karşılaşılan zorluklar nelerdir?
- 2 Galvanoplasti deneylerinde sıvı bir elektrot metali kullanılması nasıl bir üstünlük sağlar?
- 3 Metal kaplama olayının hızını hangi etkenler etkiler?
- 4 Kaplanan yüzeyde oluşan kristal çekirdeklerinin boyutunu nasıl kestirebiliriz?
- 5 İyi bir kaplama nasıl elde edilir?

11.10 ELEKTROLİTİK TEPKİMELERİN MEKANİZMASI

Çok basit indirgenme (metal fazının oluşması) ve yükseltgenme (metal fazının çözünmesi) tepkimelerinin dışındaki elektrokimyasal tepkimeler aşırı derecede karışık olaylardır. Daha önce de sözünü

ettiğimiz hidrojen iyonunun yüksüzleşmesi tepkimesi buna bir örnektir. Bu tepkime görünüşte çok basit gibidir. Ama gerçek mekanizma çok karışıktır. Böyle olduğu için, ve tepkime mekanizmasının ara basamaklarında olup bitenleri kısmen de olsa belirlememize olanak sağlayacak etkin yöntemlere sahip olmadığımız için, elektrolitik indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin gerçek mekanizmasıyla ilgili pek fazla bilginiz bulunmamaktadır.

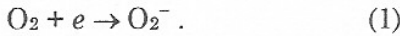
Yakın zamanlara kadar, elektrolitik indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin (özellikle organik bileşiklerle ilgili olanların), elektroliz sırasında elektrotlarda oluşan ve soğurulan atomik hidrojen ve oksijenin katılımıyla oluştuğu düşünülüyordu. Bu görüşe göre elektrokimyasal tepkimeler atomik hidrojen veya oksijenin oluşumunu sağlamaktadır; elektrosentezler ise alelade kimyasal hidrojenlenme ve oksitlenmeden başka bir şey değildir. Eğer gerçekten böyle ise, örneğin, aynı bir metalin kimyasal katalitik hidrojenasyonu ile elektrolitik indirgenmesi arasında tam bir benzerlik olmalıdır. Gerçekten S. Fokin (1905), bazı doymamış organik bileşiklerin elektrolitik indirgenmesinin (elektrokimyasal tepkime), en kolay olarak platin grubu metaller üzerinde gerçekleştiğini göstermiştir. Platin grubu metaller aynı zamanda bu bileşiklerin moleküler hidrojenle hidrojenasyonu tepkimesini (kimyasal tepkime) de hızlandıran tipik katalizörlerdir. Elektrolitik indirgenmeyle ilgili diğer bazı araştırmalar da, elektrot metali olarak hidrojeni iyi soğuran metaller kullanıldığı takdirde birçok organik bileşiğin gerçekten soğurulmuş hidrojen tarafından indirgenildiğini göstermiştir. Yalnız, elektrolitik yolla gerçekleştirilen tepkimenin, adi hidrojenasyon tepkimesinden çok daha karışık olduğu ve çeşitli elektrokimyasal ara basamaklardan geçerek yürüdüğü unutulmamalıdır.

Karışık bir olayın mekanizmasının incelenmesi, temelde, hızı sınırlayan adımın saptanmasına dayanır. Bir elektrolitik indirgenme olayı hidrojenin soğurulması yoluyla gerçekleşiyor olsa bile, hızı sınırlayan adım arı bir elektrokimyasal tepkime olabilir. Böyle bir durumda toplam olayın kimyasal değil elektrokimyasal bir olay gibi görüneceği ve elektrokimya yasalarına uyacağı açıktır.

Örneğin, organik bir bileşiğin elektrolitik olarak indirgenmesi, en basit olarak, $2H^+ + 2e \rightarrow 2H$ ve $2H + R \rightarrow RH_2$ gibi iki adımda gerçekleşir. (R, organik molekülü göstermektedir.) Birinci adımın hızı ikinciden küçükse, tepkime hidrojenin soğurulmasıyla yürüse de, tepkime hızı hidrojen iyonlarının yüksüzleşme hızına bağlı olacak ve tepkime hızını bu elektrokimyasal adımın karakteristikleri belirleyecektir.

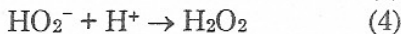
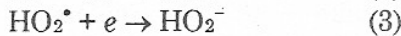
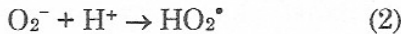
Birçok elektrolitik indirgenme tepkimesi, hidrojeni soğurmayan cıva, kurşun, vb gibi metallerin üzerinde de kolayca gerçekleşebilmektedir. Böyle durumlarda bir elektrohidrojenasyondan (yani soğurulmuş hidrojen vasıtasıyla hidrojenasyondan) söz edilemeyeceği açıktır. O zaman, bu metallerin üzerindeki elektrolitik indirgenme (veya yükseltgenme) tepkimelerinin ilk adımında, olaya katılan moleküle doğrudan elektron verildiğini (veya alındığını) varsaymak gerekir. Böyle bir mekanizmaya **elektron mekanizması** deniyor.

Oksijenin cıva üzerinde elektrolitik indirgenmesi bu çeşit tepkimelere iyi bir örnektir. Olayın ilk adımında, elektrot metalindeki elektronların doğrudan oksijen moleküllerine bağlandığı ve bir moleküler oksijen iyonu oluştuğu kanıtlanmıştır:



Bu iyon sulu çözeltide kararlı olmadığı için varlığını göstermek kolay değildir. Ama, bu iyonun HO_2 asidinin anyonu olduğu ve KO_2 , NaO_2 gibi katı bileşiklerin bu asitten türediği düşünülebilir.

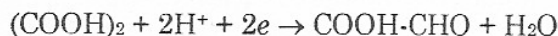
O_2^- iyonunda tek sayıda elektron vardır, kararsızdır, ve örneğin ortamdaki bir asitle,



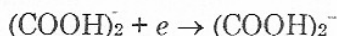
mekanizmasına göre tepkimeye girebilir. Bu mekanizmada hızı sınırlayan adımın ilk adım (yani oksijen molekülüne elektron bağlanması) olduğu gösterilmiştir. Buna benzer bir mekanizma

da, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ iyonunun $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ denklemine göre elektrolitik indirgenme tepkimesi için düşünülmüştür.

Organik bileşiklerin elektrolitik indirgenmesiyle ilgili tepkimelerin en iyi incelenmiş olanı okzalik asidin indirgenmesi olayıdır. Bu tepkime toplam olarak,

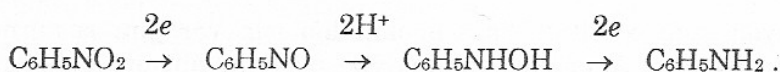


bağıntısına göre ilerler. Bu tepkimede de hızı sınırlayan adım okzalik asit molekülüne bir elektronun bağlandığı



adımıdır. Mekanizmada bu adım dışındaki adımlar büyük bir hızla oluşur.

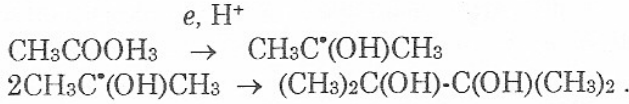
Hem kuram hem de uygulama yönünden büyük bir önem taşıyan bir tepkime de nitrobenzenin elektrolitik indirgenmesidir. Bu tepkime yıllardır incelendiği ve üzerinde pek çok araştırma yapıldığı halde mekanizması henüz tam olarak ortaya çıkarılamamıştır. Bu da olayın ne kadar karışık olduğunun bir göstergesidir. Tepkimede art arda oluşan adımlardan başlıcaları şöyle sıralanabilir:



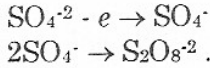
Adımları oluşturan elektrokimyasal tepkimelerin hızları farklı olduğu ve ara ürünler birbiriyle veya tepkenlerle arı kimyasal etkileşmelere girdiği için, farklı katot metalleri ve farklı elektrolitler kullanıldığı zaman daha başka ürünler de elde edilmektedir. (Yukarda sözü edilenlerden başka azoksibenzen, azobenzen, hidrazobenzen, benzidin ve *p*-aminofenol de oluşabilmektedir.)

Son yıllarda özellikle, bir elektron katılımıyla oluşan radikallerin dimerizasyonu ile oluşan tepkimeler üzerinde çalışılıyor. Elektrotlarda oluşabilen bu çeşit indirgenme

dimerizasyonlarına örnek olarak asetondan pinakol oluşumu gösterilebilir:



Şimdiki düşüncelerimize göre, elektrolitik yükseltgenme olaylarının da, ara ürün olarak meydana gelen yükseltgenlerin yardımıyla oluştuğu söylenebilir. (Bu ara ürünler, soğurulmuş oksijen, metallerin oksijenli bileşikler, OH^- iyonlarının yüksüzleşmesiyle oluşan serbest hidroksiller, vb olabilir.) Nitekim, sülfat iyonlarının persülfata yükseltgenmesiyle sonuçlanan tepkimenin de bir elektron mekanizmasına sahip olduğu gösterilmiştir:



SORULAR 11.10

- 1 Elektrokimyasal tepkimelerin mekanizması hakkında genel olarak neler söyleyebilirsiniz?
- 2 Elektrolitik indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin atomik hidrojen veya oksijen oluşumuyla yürüdüğünü varsayan görüşü açıklayınız.
- 3 Elektrokimyasal tepkimelerin mekanizmasıyla ilgili bir örnek veriniz.
- 4 Elektron mekanizması ne demektir? Örnek üzerinde açıklayınız.
- 5 Organik bileşiklerin elektrolitik indirgenmesiyle ilgili örnekler veriniz. Bu tepkimelerin mekanizmalarını açıklayınız.

11.11 METALLERİN PASİFLEŞMESİ

Kendi iyonlarını içeren çözeltiye daldırılmış bir metalin ara yüzünde elektrokimyasal bir denge kurulduğunu ve belirli bir elektrot potansiyelinin ortaya çıktığını biliyoruz. Çözeltiden bir akım geçirilince denge bozuluyor ve çeşidi geçen akımın yönüne bağlı olan bir elektrot tepkimesi meydana gelerek denge yeniden kuruluyordu. Katot kutuplanması halinde (yani elektroda fazladan elektronlar gönderilmesi halinde) bir *elektrokristalizasyon* olayı

meydana gelir; yani, çözeltideki metal iyonları kristal örgüsüne geçer. Anot kutuplanması halinde (elektrottaki elektron sayısının azaltılması halinde) ise, elektrot metali elektrolitik çözünmeye uğrar; yani, kristal örgüsü bozulur ve örgüdeki atomlar iyon halinde çözeltiye geçer.

Bu iki olay (elektrokristalizasyon ve metalin anodik çözünmesi) çoğu kez oldukça çabuk yürür ve ayrıca bir aşırı potansiyele de gerek duyulmaz. Örneğin, bakır sülfat çözeltisine iki bakır levha daldırılır ve çözeltiye bir elektrik alanı uygulanırsa, çok düşük gerilimlerde bile anotta çözünme katotta birikme meydana gelir. Bu olaydan bakırın arılaştırılmasında yararlanılır.

Demir, krom, nikel, mangan gibi bazı metallerde ise, anodik çözünme yavaş yürür ve büyük aşırı potansiyellerin uygulanması gerekir. Çünkü, geçiş metallerinin yüzeyi yükseltgen maddelerle teması gelince ince bir oksit katmanı oluşmakta ve bu katman metalin dış etkenlerden daha az etkilenmesini sağlamaktadır. (Dış etkenler bütünüyle engellenemez. Yalnızca zayıflatılmış olur.) Metalin bu duruma gelmesine *pasifleşme* denir. Pasifleşmeden Kesim 10.3'te biraz söz etmiştik. Şimdi bu olayı daha ayrıntılı olarak inceleyeceğiz.

Bazı metaller (örneğin krom, altın, platin) yalnızca havadaki oksijenin etkisiyle pasifleşebilir. Demirin pasifleşmesi için oksijen yeterli değildir. Derişik nitrat asidine daldırılan demir pasifleşir ve seyreltik nitrat asidinden etkilenmez hale gelir. Demirin yanı sıra krom, nikel ve diğer birçok metal, bikromat veya nitrat çözeltilerine (yükseltgen çözeltilere) daldırılarak pasifleştirilebilmektedir. Anotta çözünen metalleri belli bir değerden daha yüksek bir potansiyel uygulayarak elektriksel yolla da pasifleştirmek mümkündür.

Pasifleştirilmiş metallerin kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri, etkin haldeki bilinen özelliklerinden farklıdır. Pasifleştirilmiş demir, bakır tuzu çözeltisinden bakırı açığa çıkaramaz. Etkin krom çözeltide Cr^{+3} iyonu halinde bulunurken, pasif krom CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunur. Mangan da aynı şekilde davranır.

Metallerin pasifliği, indirgenlerle temas ettirerek ve bazen de ısıtarak, veya yüzeyini kazıyarak giderilebilir. Bir metalin katodik kutuplanması (yani metalin eksi olarak yüklenmesi) hemen daima metalin etkinleşmesine (pasifliğinin yok olmasına) sebep olur. Öyle ki, bir çözeltiye daldırılmış pasif metali daha eksi bir başka metale (örneğin, demiri çinkoya veya magnezyuma) değdirerek (yani bir pil oluşturarak) pasifliğini gidermek de mümkün olabilmektedir.

Görülüyor ki, pasifleşmeyi kimyasal yolla da elektrokimyasal yolla da sağlamak mümkündür. Fakat her iki halde de oksijenin bulunması ve herhangi bir şekilde etkili olması zorunludur. Böyle olduğu için, Faraday zamanından beri, metalin yüzeyine oksijenin kimyasal olarak bağlandığı, bunun sonucu olarak da metalle çözelti arasındaki etkileşmenin durduğu (veya engellendiği) düşünülmüştür. Bu varsayımın doğruluğunu metalin pasifliğinin katodik kutuplanmayla bozulmasından anlıyoruz. (Bu olayda hidrojen çıkışı sonucunda oksit katmanı bozulur ve metal yeniden etkinleşir.) G. Akimov'un deneyleri de, çözelti içinde yüzeyi mekanik olarak kazınan pasif bir metalin etkinleştiğini ve elektrot potansiyelinin eksileştiğini göstermiştir. Ama, metalin yüzeyindeki ince oksit katmanının pasifleşmeyi sağladığı düşüncesi uzun süre bir varsayım olarak kalmıştır. Çünkü böyle bir katmanın varlığı deneyle gösterilememiştir. Etkin metallerle pasif metaller görünüşte özdeştir. X-ışını fotoğraflarını inceleyerek bile bunların arasında bir fark görülememektedir.

Metallerin pasifliğiyle ilgili modern kuramın geliştirilmesinde U. Evans, G. Akimov, V. Kistjakovsky gibi araştırmacıların çalışmaları önemli bir yer tutar. Bu araştırmacılar, Faraday'ın düşüncelerine dayanarak ama daha geliştirilmiş modern araştırma yöntemleri kullanarak pasif metallerin yüzeyinde gerçekten bir oksit filmi bulunduğunu kanıtlamışlar ve daha sonra, bu filmin ille de bir oksit filmi olması gerektiğini görerek *pasifleştirici film* kavramını geliştirmişlerdir.

Oksit filminin denel olarak gösterilmesindeki zorluk son derece ince oluşundan kaynaklanır. Giriciliği yüksek olan X-ışınları kullanarak uygulanan radyografik yöntemle 100 Å kalınlığındaki

(veya daha kalın) yüzey katmanları incelenebilmekte ve bu yöntem çok daha ince olan pasifleştirici filmlerin incelenmesinde çok kaba kalmaktadır. Bu nedenle P. Dankov, daha incelikli olan elektron kırınımı yönteminden yararlanmıştır. X-ışınlarının tersine, elektronlar metalin içine girmez, yüzey katmanlarında dağıtılır; böylece yüzeyin biçimi hakkında bir fikir edinilebilir. Etkin ve pasif metallerle yapılan elektron kırınımı deneyleri, yüzey yapılarında açık farklar olduğunu göstermiştir. Bu çeşit deneylerle, nikelin pasifleşmesinin yüzeydeki NiO filminden, demirin pasifleşmesinin $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ filmi oluşumundan, alüminyumun pasifleşmesinin ise Al_2O_3 filmi oluşumundan ileri geldiği gösterilmiştir. Koruyucu filmlerin kalınlığı yalnızca birkaç angström kadardır. Bu sonuçlar daha sonra elektron yayma ve fotoelektrik olay incelemeleriyle de desteklenmiştir. Koruyucu film oluşumu için oksijenin gerekli olmadığını ve bu nedenle pasifleştirici film kavramının geliştirildiğini söylemiştik. Örneğin, kurşunun pasifleşmesine yüzeyde oluşan PbSO_4 katmanı sebep olmaktadır. Gümüş gibi bazı metallerde ise koruyucu film bir halojenür (örneğin AgCl) olabilmektedir. Ayrıca, pasifleştirici filmler metalle ilişkisi olmayan maddeler tarafından da meydana getirilebilir. Özellikle organik maddelerin metalin yüzeyinde soğurulmasıyla pasifleşmenin olduğu sık sık görülmektedir.

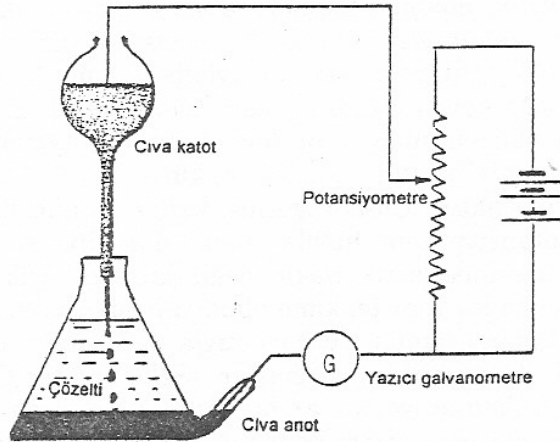
Metallerin pasifliğine yüzeyde oluşan bir filmin neden olduğu hakkında kuşkuymuz kalmamıştır ama, bu filmlerin yapısı ve etkileri hakkında henüz fikir birliği sağlanamamıştır. Bu konuda ileri sürülen düşüncelerin en yaygın olanı, koruyucu filmin sürekli olarak var olduğu, yüzeyi bütünüyle kapladığı ve metali çevreden böylece yalıttığı varsayımdır. Bundan, metal iyonlarının ve elektronların bu filmden ancak yavaş yavaş difüzlenebilecekleri, tepkime hızının difüzllenme hızıyla sınırlanacağı ve bu nedenle de küçük olacağı sonucu çıkar. Bazı metallerde böyle sürekli filmlerin (örneğin Al_2O_3 filminin) gerçekten olduğu kanıtlanmıştır da. Ama, son yıllardaki araştırmalar, pasifleştirici filmin metalin bütün yüzeyini kaplamasının zorunlu olmadığını göstermiştir. Örneğin, platin yüzeyinin küçük bir kısmının oksijenle kaplanmasıyla, platinin klorür asidi içindeki anodik çözünmesi hemen bütünüyle durmaktadır.

SORULAR 11.11

- 1 Pasifleşme nedir? Nasıl oluşur?
- 2 Kimyasal ve elektrokimyasal özellikler pasifleşmeden nasıl etkilenir? Örnekleyerek açıklayınız.
- 3 Pasifleşme nasıl giderilebilir?
- 4 Pasifleşmenin oluşumuyla ilgili kuramları açıklayınız. Kuramların doğruluk derecesi deneyle nasıl gösterilebilir?
- 5 Pasifleştirici film kavramını örnekleyerek açıklayınız.

11.12 POLAROGRAFI

Derişim kutuplanmasından ve aşırı potansiyel oluşumundan yararlanarak bir çözeltideki elektrolitlerin çeşitlerini ve miktarlarını belirlemeye yarayan yöntem **polarografi** deniyor. (Daha genel bir terim olan **voltametri** ise akım şiddetinin gerilime bağlılığını izleyerek elektrokimyasal olayları inceleme yöntemini anlatır. Polarografi, ilk uygulanan ve çok incelikli sonuçlar verecek şekilde geliştirilen bir voltametri çeşididir.) Polarografide kullanılan düzeneğe **polarograf** deniyor. Basitçe, polarografin bir elektroliz düzeneği olduğu söylenebilir. Bu düzenekte katotta da anotta da elektrot metali olarak cıva kullanılmaktadır. Anottaki cıva elektroliz kabının dibine konmuştur (Şekil 11.3). Üzerine elektroliz edilecek çözelti konur. Katottaki cıva bir cam balona

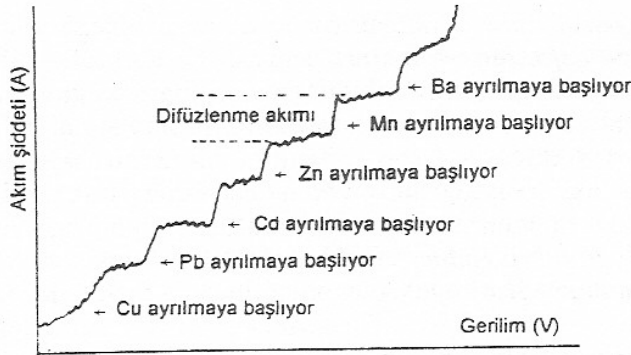


ŞEKİL 11.3 Polarografik analiz düzeneğinin genel şeması.

doldurulmuştur. Ucu çözeltiye daldırılmış bir kılcal borudan yararlanarak balondaki cıva damla damla çözeltiden geçirilir. Böylece, her an yenilenen cıva damlalarından meydana gelen bir katot metali elde edilmiş olur. Bu düzenek 1922'de J. Heyrovsky tarafından tasarlanmıştır.

Deney çözeltisinde birkaç elektrolit karışım halinde bulunabilir. İki cıva elektrodun arasına önce küçük bir gerilim uygulanır. Sonra bu gerilim gitgide artırılır. Bu sırada, devreden geçen akımın şiddeti de herhangi bir yolla (örneğin, yazıcı bir aletle, fotoğrafla, vb) kaydedilerek gerilim-akım şiddeti grafiği elde edilir. **Polarogram** denilen bu grafik çözeltideki iyonların çeşidi ve miktarı hakkında bilgi verir.

Örnek olarak, her birinin derişimi 10^{-4} mol/dm³ olan Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ ve Ba²⁺ iyonları içeren bir çözeltinin polarografya analiz edildiğini düşünelim. Bu iyonların indirgenme potansiyelleri sırayla, 0,337 V, -0,126 V, -0,403 V, -0,763 V, -1,18 V ve -2,906 V'tur. Buna göre, en kolay bakır indirgenebilir. Önce bakır indirgenir ve indirgenen bakır, damlatılarak çözeltiden geçmekte olan cıva damlalarının üzerinde toplanır. Çözeltideki bakır iyonlarının sayısı azaldıkça elektrotlarda birim zamanda alınıp verilen (dolayısıyla devreden geçen) elektron sayısı (yani akım şiddeti) da azalır. Akım şiddetini sabit tutmak için gerilim azar azar artırılır. Böylece, bir süre daha sabit bir akım şiddeti elde edilebilir. Fakat sonunda Cu²⁺ sayısı o kadar azalır ki, gerilim ne kadar artarsa artsın bu iyonlar akım şiddetini sabit tutmak için gereken elektron alışverişini sağlayamaz. Ama, yükseltile gerilim altında yeni bir elektron alışverişi olmaya başlar. Örneğimizde bu yeni tepkime Pb²⁺ iyonlarının indirgenmesi olacaktır. Çünkü geride kalan iyonların arasında indirgenme potansiyeli en büyük olan odur. Bu nedenle cıva damlalarının üzerinde artık bakır değil kurşun birikir. Uygun gerilim sağlanınca bu yeni tepkime olmaya başlar ve akım şiddeti birden artar. Polarogramda Cu²⁺ iyonu ile ilgili *dalga* biter, Pb²⁺ iyonu ile ilgili dalga oluşmaya başlar (Şekil 11.4). Çözeltideki bütün iyonlar tükeninceye kadar bu olaylar art arda yinelenir. Böylece, çözeltideki iyon sayısı kadar dalga içeren bir polarogram elde edilir.



ŞEKİL 11.4 Bir polarogram.

Şekil 11.4'teki gibi bir polarogramda her iyonla ilişkin dalga gerilimin ortasına rastlayan gerilim değerine **yarı dalga potansiyeli** deniyor. Her iyonun yarı dalga potansiyeli kendine özgüdür. Dolayısıyla, deneyde çizilen polarogramdan saptanan yarı dalga potansiyellerine bakarak çözeltide hangi iyonların bulunduğunu kestirebiliriz. Dize 11.4'te bazı iyonların yarı dalga potansiyelleri verilmiştir.

DİZELGE 11.4 Bazı iyonların sulu çözeltide N-kalomet elektrot karşısında belirlenen yarı dalga potansiyelleri (V).

İYON	Yarı dalga potansiyeli		İYON	Yarı dalga potansiyeli	
	Nötral veya asitli çözeltide	Bazik çözeltide		Nötral veya asitli çözeltide	Bazik çözeltide
Ca ⁺²	-2,23	-2,23	H ⁺	-1,60	
Li ⁺	-2,31	-2,31	Co ⁺²	-1,23	-1,44
Mg ⁺²	-1,9		Ni ⁺²	-1,09	
Sr ⁺²	-2,13	-2,13	Zn ⁺²	-1,06	-1,41
Na ⁺	-2,15	-2,15	In ⁺³	-0,63	-1,13
K ⁺	-2,17	-2,17	Cd ⁺²	-0,63	-1,13
Rb ⁺	-2,07	-2,07	Sn ⁺²	-0,47	-1,18
Cs ⁺	-2,09	-2,09	Pb ⁺²	-0,46	-0,81
NH ₄ ⁺	-2,07	-2,17	Tl ⁺	-0,50	-0,50
Ba ⁺²	-1,94	-1,94	Sb ⁺³	-0,21	-1,2
Ra ⁺²	-1,89	-1,89	Bi ⁺³	-0,03	-0,52
Al ⁺³	-1,70		Cu ⁺²	-0,03	-0,52
Mn ⁺²	-1,55	-1,74	Au ⁺		-1,3
Cr ⁺²	-1,42	-1,98	Au ⁺³		-0,6
Fe ⁺²	-1,33	-1,56			

Polarogramdaki dalgaların akım birimi cinsinden yüksekliğine **difüzlenme akımı** deniyor (Şekil 11.4). Difüzlenme akımının büyüklüğü (yani dalganın yüksekliği) dalgayı oluşturan iyonun çözeltideki derişimiyle orantılıdır. Dolayısıyla, difüzlenme akımının büyüklüğünü ölçerek iyonun miktarını belirleyebiliriz. Şekil 11.4'teki polarogramı veren çözeltide bütün iyonların derişimi 10^{-4} mol/dm³ olduğu için bütün dalgaların yüksekliği aynıdır. İyon derişimleri farklı olsaydı dalga yükseklikleri (polarogramdaki eğrinin yükselen kısımları) de farklı olacaktı.

Polarogramdaki eğrinin üzerinde görülen testere dişi gibi dalgalanmalar, cıva damlalarının oluşumu sürecinde damlanın önce büyümesi (bu sırada akım şiddeti gitgide büyür) sonra kopması (bu sırada akım şiddeti birden düşer) ve hemen yeni bir damlanın oluşmaya başlaması (bu sırada akım şiddeti yeniden büyümeye başlar) yüzünden ortaya çıkar.

Polarografide elektrot metali olarak cıva kullanılmasının çeşitli yararları vardır. Her şeyden önce, cıva sıvı olduğu için damlatılabilir ve böylece her an yeni ve kirlenmemiş bir elektrot metali elde edilir. İkinci yarar, hidrojenin cıva üzerindeki aşırı potansiyelinin çok büyük olmasından gelir. Böyle olduğu için, indirgenme potansiyelleri hidrojeninkinden daha küçük olan ve dolayısıyla sulu çözeltide hidrojenden sonra indirgenmesi gereken Cd^{+2} , Zn^{+2} , Na^{+} , vb gibi iyonlar hidrojenden önce indirgenebilir. Ayrıca, serbest hale geçen bu metallerin damlaların üzerinde birikmesi, cıvayla amalgam yapabildikleri için, daha kolay olur. Bu üstünlüklerin sonucu olarak, sulu çözeltide normal elektrolizle indirgenemeyen iyonları polarografiyle analiz etmek mümkündür. Kuşkusuz, polarografte kullanılan metalin ille de cıva olması gerekmez. Anotta cıva yerine kalomel elektrot kullanılabileceği gibi, katotta da başka bir metal kullanılabilir. Ama böyle durumlarda polarografi terimi yerine daha genel bir anlam taşıyan voltametri terimini kullanmak gerekir. Cıva damlalı elektrotlar yerine döner elektrotlardan yararlanan, gerilime karşı akım değişimini izlemek yerine akımı sabit tutup gerilim değişimlerini izleyen, ve bu değişikliklere bağlı olarak **sabit akımda voltametri**, **kronopotansiyometri**, vb gibi adlar taşıyan çeşitli voltametri yöntemleri geliştirilmiştir.

Polarografik analiz yönteminin diğer analiz yöntemlerine göre bazı üstünlükleri vardır. Bu yöntem son derece karışık sistemlere bile uygulanabilmektedir. Bir polarogram birkaç dakikada elde edilebildiği için büyük bir zaman kazancı sağlar. Cıva damlasının yüzey alanı çok küçük olduğu için elektroliz sırasında çözeltinin kütleğinde pek bir değişiklik olmaz. Dolayısıyla, aynı bir çözeltiden birkaç polarogram elde edilebilir. Polarografiyle, $0,1 - 0,2 \text{ cm}^3$ kadar çözelti kullanılarak 10^{-5} mol/dm^3 derişimlerde bile çok güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Yani polarografi çok duyarlı bir analiz yöntemidir. Ayrıca, polarogramlar aletler tarafından otomatik olarak çizilebilir veya bir osiloskop ekranında oluşturulabilir. Polarografik yöntem, birçok organik bileşiğin ve hatta çözünmüş gazların (örneğin oksijenin) cinsinin ve miktarının belirlenmesinde, elektrot olaylarının kinetiğinin ve mekanizmasının incelenmesinde de kullanılmaktadır.

SORULAR 11.12

- 1 Polarografi, polarograf, polarogram terimlerini açıklayınız.
- 2 Polarografik analiz düzeneğinin şemasını çizin ve deneyin nasıl yapıldığını anlatınız.
- 3 Dalga, yarı dalga potansiyeli, difüzyon akımı terimlerini bir polarogram üzerinde açıklayınız. Özelliklerini belirtiniz. Dalgaların oluşumunu bir örnekle anlatınız.
- 4 Polarogramdaki eğrinin testere dişi gibi olmasının sebebini açıklayınız.
- 5 Polarografinin üstün yanlarını belirtiniz.
- 6 Voltametri ve çeşitleri hakkında bildiklerinizi anlatınız.

11.13 ELEKTROLİZDEKİ ELEKTROT OLAYLARINA TOPLU BİR BAKIŞ

Elektroliz çözeltisinde elektrot metallerine karşı tersinir yalnızca birer iyon varsa, yani çözelti iki iyonlu bir tek elektrolitten oluşuyorsa, elektrotlardaki tepkimeler ancak bu iyonların yüksüzleşmesiyle ilgili tepkimeler olabilir. Böyle durumlarda ayrışmanın hangi gerilimde başlayacağını geçen kesimlerde öğrendiğimiz bilgilerle kolayca belirleyebiliriz. Ama eğer çözeltide aynı elektrotta tepkime verebilecek birden çok iyon varsa, bunların

hangi gerilimde ve hangi sırayla ayrılacaklarını belirlemek biraz daha karışık bir işlemdir. Şimdi bu konu üzerinde duracak ve önce katottaki sonra da anottaki durumu inceleyeceğiz.

A. Katottaki Olaylar. Katot çözeltisinde çeşitli katyonlar varsa ve normal durumu bozan bir etken de bulunmuyorsa, çözeltideki her katyon kendine özgü elektrot potansiyeline erişilince yükünü vermeye başlar. Yani, elektrotlar arasındaki gerilimi azar azar yükseltirsek, önce en kolay yük verenler olmak üzere, bütün iyonlar sırayla yüklerini verir. Katotta en kolay yük veren iyonlar, en kolay indirgenenler, yani indirgenme potansiyeli en büyük olanlardır. Başka bir deyişle, Dizelge 7.1'de en altta bulunan iyonların en kolay indirgendiğini de söyleyebiliriz.

Örnek olarak, 1 m ZnSO_4 ve 1 m CuSO_4 içeren bir çözeltiyi elektroliz edeceğimizi düşünelim. $\varepsilon^0_{\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$ ve $\varepsilon^0_{\text{Cu}} = 0,337 \text{ V}$ olduğuna göre, önce Cu^{+2} iyonları indirgenecek ve katot metali üzerinde metalik bakır halinde toplanacaktır. Cu^{+2} iyonlarının hemen hepsi bittikten sonra Zn^{+2} iyonlarının da indirgenebilmesi için katot potansiyelinin çinkonun indirgenme potansiyeline erişinceye kadar eksileştirilmesi (yani, elektroliz geriliminin artırılması) gerekir.

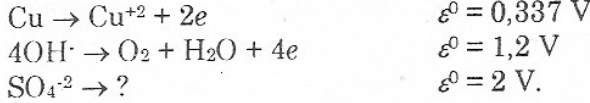
Katottaki olaylar normal olarak küçülen indirgenme potansiyeli sırasına göre birbirini izler. Ama, sıradaki iki iyonun indirgenme potansiyeli birbirine yakınsa ikisi birden metalik hale geçerek bir alaşım da oluşturabilir. Gerçekte, standart indirgenme potansiyelleri yakın olmayan iki metalin alaşımını elde etmek de mümkündür. Bunu sağlamak için iyonlardan birinin etkinliği ve dolayısıyla ayrılma potansiyeli değiştirilerek öbürününkine yaklaştırılır. Örneğin, çinko sülfat ve bakır sülfat çözeltileri birlikte elektroliz edilirse metalik çinko ve bakırın birlikte ayrılması beklenmez. Çünkü indirgenme potansiyelleri çok farklıdır. Ama, çözeltiye CN^- iyonları eklenerek bakır iyonları kompleks halinde tutulursa, indirgenme potansiyelleri birbirine yaklaştığı için bakır ve çinko birlikte ayrılarak Cu-Zn alaşımı olan pirinci oluşturur.

Elektroliz çözeltisinde hidrojen iyonları varsa, ayrışma potansiyeli derişimle değiştiğine göre, metal ayrılmadan önce

hidrojenin ayrılmaya başlayabileceği göz önünde tutulmalıdır. Özellikle çok asitli çözeltilerde, Sn^{+4} , Ni^{+2} , Fe^{+2} gibi indirgenme potansiyeli büyük katyonların yerine çoğu kez H^+ iyonları yük verir.

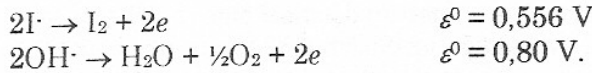
B. Anottaki Olaylar. Anotta her zaman yükseltgenme olur. Yani, ya çözeltideki eksi iyonlar yük vererek element halinde açığa çıkar, ya da elektrot metali çözünerek çözeltiliye geçer. En kolay yükseltgenecek birimler indirgenme potansiyeli en küçük (yükseltgenme potansiyeli en büyük) olanlardır. Öyleyse, anottaki olaylar artan indirgenme potansiyeli sırasına göre oluşacak, yani önce Dizelge 7.1'de üst sıralarda bulunanlar tepkime verecektir.

Örneğin, 1 m CuSO_4 çözeltisine daldırılmış metalik bakırdan oluşan anotta şu tepkimeler olabilir:



Bu tepkimeler artan indirgenme potansiyeli sırasında olacağına göre önce bakır çözünecektir. Eğer bakır yerine çözünmeyecek bir metal (örneğin platin) kullanılmışsa ikinci sıradaki tepkime oluşur ve oksijen çıkar. Sülfat iyonunun yükseltgenmesi ise hemen hiç görülmez. Çünkü sulu ortamda daima OH^- iyonları vardır ve önce onlar yükseltgenir. Ayrıca, sülfat iyonunun yükseltgenmesinden oluşan birimler kararlı değildir. Nitrat, fosfat, vb gibi iyonlar da kolay kolay yükseltgenmez.

Başka bir örnek olarak, nötral 1 N KI çözeltisine platin levhalar daldırarak elektroliz yapıldığı zaman anotta neler olacağını araştıralım. Anotta yalnız iki anyon vardır. Yani, ancak I^- (1 N) ve OH^- (10^{-7} N) iyonları tepkime verebilir:



İndirgenme potansiyellerine bakılırsa önce I^- iyonlarının tepkimeye girmesi ve iyot açığa çıkması beklenir. I^- iyonları bitince elektrolizi

sürdürebilmek için anot potansiyelinin (dolayısıyla uygulanan elektroliz geriliminin) artırılarak 0,80 V'un üzerine çıkarılması gerekir. (Kuşkusuz aşırı potansiyel yoksa böyledir. Aşırı potansiyel varsa 0,80 V'a onu da eklemek gerekir.) Oksijen o zaman çıkmaya başlayacaktır.

Anot ve katotta yük veren (tepkimeye giren) iyonlar ile akımı çözeltide taşıyan iyonlar aynı olmayabilir. Akımı genellikle derişimi ve mobilitesi daha büyük olan iyonlar taşır. Tepkimeyi ise indirgenme potansiyeli en büyük (katotta) veya en küçük (anotta) olan iyonlar verir. Örneğin, asitli bir bakır sülfat çözeltisinin elektrolizinde akımı anoda hemen bütünüyle sülfat iyonları taşır. Çünkü çözeltideki OH⁻ iyonlarının sayısı çok azdır. Akımı katoda taşıyanlar ise daha çok hidrojen ve biraz da bakır iyonlarıdır. Ama iş tepkimeye girmeye gelince anotta sülfat iyonları değil hidroksil iyonları yükseltgenir (indirgenme potansiyeli daha küçük). Katotta ise hidrojen iyonları değil bakır iyonları indirgenir (indirgenme potansiyeli daha büyük).

ÖRNEKLER

- 1 Sulu bir çözelti elektroliz ediliyor. Metal olarak anotta kurşun katotta cıva kullanılmaktadır. Elektroliz sırasında anotta oksijen katotta hidrojen çıkıyor. Oksijenin kurşun üzerindeki aşırı potansiyeli 0,31 V, hidrojenin cıva üzerindeki aşırı potansiyeli 0,78 V olduğuna göre oda sıcaklığındaki yaklaşık ayrışma gerilimini hesaplayınız.

Suyun kuramsal ayrışma gerilimini,

$H_2 (1 \text{ atm}) + \frac{1}{2}O_2 (1 \text{ atm}) \rightarrow H_2O (s)$ tepkimesinin 25°C'deki serbest enerji değişiminden (-237,2 kJ) ve (7.4) bağıntısından yararlanarak $\Delta \epsilon = 237,2 \times 10^3 / 2 \times 9,649 \times 10^4 = 1,23 \text{ V}$ olarak buluruz. Elektrotlardaki toplam aşırı potansiyel $0,31 + 0,78 = 1,09 \text{ V}$ kadardır. Öyleyse, gerçek ayrışma gerilimi, (11.12) bağıntısına göre,

$\Delta_{ay(\text{gerçek})} = 1,23 + 1,09 = 2,32 \text{ V}$ olmalıdır. Aslında, 2,32 V değerinin de gerçek ayrışma gerilimi olmadığını belirtmemiz gerekir. Çözeltinin elektriksel direnci nedeniyle bir gerilim düşmesi olur ve dolayısıyla elektrotların arasına uyguladığımız gerilim 2,32 V olsa da elektroliz başlayamaz. İç direnç nedeniyle düşen gerilimi de hesapladığımız değere eklemek ve elektrolize öyle bir gerilimle başlamak gerekir. Bu kitapta verilen örneklerde çözeltinin iç direnci hesaba katılmamıştır.

Çünkü bu direnç belirli değildir. Çözeltinin derişimine, elektrotların arasındaki uzaklığa, elektrotların yüzey biçimlerine ve alanlarına, kullanılan elektrotların çeşidine bağlı olarak değişir. Ama uygulamalarda çözelti direnci nedeniyle olan gerilim düşüşünün de hesaba katılması gerekeceği açıktır.

- 2 Etkinliği 1 olan ZnSO_4 ve H_2SO_4 çözeltileri karışımı, katotta metalik çinko kullanılarak elektroliz ediliyor. Hidrojenin çinko üzerindeki aşırı potansiyeli 0,7 V'tur. Katotta ne olur?

Katotta tepkime verebilecek iyonlar Zn^{+2} ve H^+ iyonlarıdır. Standart indirgenme potansiyellerinin (Dizelge 7.1) büyüklüklerine bakılırsa önce hidrojenin indirgenmesi gerekir. Ama aşırı potansiyel de hesaba katılırsa hidrojenin indirgenme potansiyeli $0 - 0,7 = -0,7 \text{ V}$ olmaktadır. Çinko iyonları için bir aşırı potansiyel söz konusu olmadığına göre çinkonun indirgenme potansiyeli değişmeyecek ve yine $-0,763 \text{ V}$ olacaktır. İki iyonun indirgenme potansiyelleri böylece birbirine çok yakın olacağı için elektrolizde çinko ve hidrojen birlikte serbest hale geçer.

- 3 Doymuş (~6 N) NaCl çözeltisinin elektrolizinde katotta çelik anotta grafit kullanılıyor. Hidrojenin çelik üzerindeki aşırı potansiyeli 0,2 V, oksijenin grafit üzerindeki aşırı potansiyeli 0,6 V olduğuna, ve klorun grafit üzerinde aşırı potansiyeli bulunmadığına göre anot ve katotta hangi olaylar olacaktır?

Katotta tepkimeye girebilecek iyonlar Na^+ ve H^+ iyonlarıdır:



Bu iyonların kuramsal ayrılma potansiyellerini hesaplayalım:

$$\varepsilon_{\text{ay(kuramsal)}\text{Na}^+} = -2,714 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{6} = -2,66 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{ay(kuramsal)}\text{H}^+} = 0 - \frac{0,0592}{1} \log \left(\frac{1}{10^{-7}} \right) = -0,41 \text{ V}$$

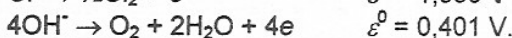
Gerçek ayrılma potansiyellerini bulmak için bunlara aşırı potansiyelleri de eklemeliyiz:

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek)Na^+} = -2,66 - 0 = -2,66 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek)H^+} = -0,41 - 0,2 = -0,6 \text{ V.}$$

Görüldüğü gibi, hidrojenin indirgenme (ayrılma) potansiyeli sodyumunkinden çok büyüktür. Öyleyse yalnızca hidrojen çıkar. (Akımı Na^+ iyonları sağlıyor, tepkimeye H^+ iyonları giriyor.)

Anotta tepkimeye girebilecek iyonlar Cl^- ve OH^- iyonlarıdır:



Bu iyonların kuramsal ayrılma potansiyelleri:

$$\mathcal{E}_{ay(kuramsal)Cl^-} = 1,360 - \frac{0,0592}{1} \log 6 = 1,31 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(kuramsal)OH^-} = 0,401 - \frac{0,0592}{4} \log(10^{-7})^4 = 0,81 \text{ V.}$$

Gerçek ayrılma potansiyelleri:

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek)Cl^-} = 1,31 + 0 = 1,31 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek)OH^-} = 0,81 + 0,6 = 1,4 \text{ V.}$$

Bu duruma göre, önce indirgenme potansiyeli küçük olan (yükseltgenme potansiyeli büyük olan) klorür iyonları yükseltgenecek. ve gaz halinde klor çıkacaktır. Bu örnekte akımı taşıyan da, tepkimeye giren de klorür iyonlarıdır.

- 4 İçinde Ag^+ ($a = 0,01$), Ni^{2+} ($a = 0,1$) ve H^+ ($a = 0,001$) iyonları bulunan bir çözelti platin levhalar arasında elektroliz edilirken anotta oksijen çıkıyor.

(a) Katottaki iyonlar hangi sırayla ayrılır?

- (b) Elektrolizin başlangıç gerilimi ne kadardır? (Oksijenin platin üzerindeki aşırı potansiyeli 0,66 V, hidrojeninki 0,24 V kadardır. Gümüş ve nikel iyonları için aşırı potansiyel yok sayılabilir.)

(a) Önce kuramsal ayrılma potansiyellerini hesaplayalım:

$$\mathcal{E}_{ay(kuramsal)Ag^+} = 0,799 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{0,01} = 0,681 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(kuramsal)Ni^{+2}} = -0,250 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,1} = -0,280 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(kuramsal)H^+} = 0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{0,001} = -0,177 \text{ V.}$$

Gerçek ayrılma potansiyelleri:

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek)Ag^+} = 0,681 - 0 = 0,681 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek)Ni^{+2}} = -0,280 - 0 = -0,280 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek)H^+} = -0,177 - 0,24 = -0,42 \text{ V.}$$

0,681 > -0,280 > -0,42 olduğuna göre önce gümüş, sonra nikel, sonra da hidrojen ayrılacaktır.

- (b) Katotta 0,681 V ile gümüş ayrılırken anotta $4OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 4e^-$ tepkimesine göre oksijen çıkmaktadır. Hidrojen iyonu etkinliği 10^{-3} olarak verildiğine göre hidroksil iyonu etkinliği 10^{-11} olmalıdır. Buna göre,

$$\mathcal{E}_{ay(kuramsal)O_2} = 0,401 - \frac{0,0592}{4} \log(10^{-11})^4 = 1,050 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek)O_2} = 1,050 + 0,66 = 1,71 \text{ V}$$

olur. Öyleyse, elektroliz düzeneğine uygulanacak toplam gerilim,

$$\Delta \mathcal{E}_{ay(toplam)} = -(\mathcal{E}_K - \mathcal{E}_A) = -(0,681 - 1,71) = 1,03 \text{ V}$$

olmalıdır.

- 5 İçinde Fe^{+2} ($a = 1$) ve Zn^{+2} ($a = 1$) iyonları bulunan sulu bir çözelti katotta demir levha kullanılarak elektroliz edilmek isteniyor.

- (a) Çözelti nötral olduğuna göre katottaki iyonlar hangi sıraya göre ayrılır? (Hidrojenin demir üzerindeki aşırı potansiyeli 0,40 V'tur. Demir ve çinko için aşırı potansiyel yoktur.)
 (b) Çinko ayrılmadan önce hidrojen gazının çıkması için çözeltinin pH'sı ne kadar olmalıdır?
 (c) (b)'deki koşullar altında katotta hidrojen çıkmaya başladığı anda çözeltiden ayrılmadan kalmış olan demirin etkinliği ne kadardır?

(a) Kuramsal ayrılma potansiyelleri:

$$\mathcal{E}_{ay(kuramsal) \text{ Fe}^{+2}} = -0,440 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(kuramsal) \text{ Zn}^{+2}} = -0,763 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(kuramsal) \text{ H}^+} = 0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{10^{-7}} = 0,414 \text{ V.}$$

Gerçek ayrılma potansiyelleri:

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek) \text{ Fe}^{+2}} = -0,440 - 0 = -0,440 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek) \text{ Zn}^{+2}} = -0,763 - 0 = -0,763 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{ay(gerçek) \text{ H}^+} = -0,414 - 0,40 = -0,81 \text{ V.}$$

Buna göre, önce demir, sonra çinko, sonra da hidrojen ayrılacaktır.

- (b) Hidrojenin çinkodan önce ayrılması için, ayrılma potansiyelinin çinkonunkinden ($-0,763 \text{ V}$ 'dan) büyük olması gerekir. Bu değerinde $0,40 \text{ V}$ da aşırı potansiyel olacağına göre, hidrojenin kuramsal ayrılma potansiyeli en az $-0,36 \text{ V}$ olmalıdır. Öyleyse,

$$-0,36 = 0 - \frac{0,0592}{1} pH \Rightarrow pH = 6,1$$

değerinden küçük olmalıdır.

- (c) Demirin tek başına ayrılması en çok $-0,763 \text{ V}$ 'a kadar sürer. Gerilim daha artırılırsa çinko da ayrılmaya başlar. Öyleyse, çinko ayrılmaya başlayacağı anda çözeltide kalmış bulunan demir iyonlarının etkinliğini, $-0,763 \text{ V}$ 'luk bir indirgenme potansiyeli sağlayan Fe^{+2} etkinliği olarak hesaplayabiliriz:

$$-0,763 = -0,440 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Fe}^{+2}}} \Rightarrow a_{\text{Fe}^{+2}} = 1,1 \times 10^{-11}$$

SORULAR-SORUNLAR 11.13

- Elektroliz işleminde katot ve anottaki olaylar hangi sırayla oluşur? Örneklerle açıklayınız.
- Etkinliği $0,10$ olan bir nikel tuzu çözeltisi 25°C 'de elektroliz edilecektir. Katotta hidrojen çıkmaya başlamadan önce nikelin hemen bütününün toplanabilmesi için çözeltideki hidrojen iyonu derişimi en çok ne kadar olmalıdır? (Spektroskopla 10^{-8} mol kadar maddenin fark edilebileceğini düşünerek bir karşılaştırma yapınız.)
- İçinde Fe^{+2} ($a = 1$) ve Cd^{+2} ($a = 1$) iyonları bulunan bir çözelti 25°C 'de elektroliz edilirse, demir birikmeye başlamadan önce kadmiyumun kaçta kaç toplandığını buluruz?
- İçinde Ca^{+2} ($a = 0,10$) ve Zn^{+2} ($a = 0,010$) iyonları bulunan bir sulu çözelti 25°C 'de elektroliz edilecektir. Çözülen elektrolitler klorür halindedir. Anot ve katotta platin levhalar kullanılmaktadır.
 - Anotta hangi tepkimeler hangi sırayla olur?
 - Katotta hangi tepkimeler hangi sırayla olur?
 - Zn^{+2} iyonlarının H^+ iyonlarından önce indirgenmesi için çözeltinin pH 'sı kaç olmalıdır?
 - Sulu çözeltide Ca^{+2} iyonlarının indirgenmesi olanağı var mıdır? Ca^{+2} iyonlarının H^+ iyonlarından önce indirgenmesi istenirse çözeltinin pH 'sı ne kadar olmalıdır?

SORUNLARIN YANITLARI

- 2 $8,75 \times 10^{-9}$; pH = 8,06 (0,01 V aşırı potansiyel için).
3 %94,4.
4 (a) Parlak platinde klorür etkinliği $9,1 \times 10^{-4}$ oluncaya kadar yalnız Cl_2 çıkar. Sonra Cl_2 ve O_2 birlikte ayrılır;
(b) Parlak platin üzerinde bile H_2 çıkar. Zn ve Ca hiç ayrılamaz;
(c) pH > 13,7 olmalıdır;
(ç) Yoktur. pH > 49 olmalıdır; bu da mümkün değildir.

Kaynaklar

- BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A. K., *Modern Electrochemistry*, Macdonald, London, 1970.
- CREIGHTON, H. J., *Elektrokimya Prensipleri ve Tatbikatı*, İTÜ, İstanbul, 1949.
- GERASİMOV, Ya., *Physical Chemistry*, Mir Publishers, Moscow, 1974.
- GLASSTONE, S., *An Introduction to Electrochemistry*, D. Van Nostrand, New York, 1946.
- GLASSTONE, S., LEWIS, D., *Elements of Physical Chemistry*, D. Van Nostrand, New York, 1960.
- İSFENDİYAROĞLU, A., *Elektrokimya*, İTÜ, İstanbul, 1972.
- İSFENDİYAROĞLU, A., *Elektrokimya Problemleri*, İTÜ, İstanbul, 1972.
- MARON, S. H., PRUTTON, C. F., *Principles of Physical Chemistry*, MacMillan, New York, 1966.
- MILAZZO, G., *Electrochemistry*, Elsevier, London, 1963.
- ROBINSON, R. A., STOKES, R. H., *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1959.
- ÜNERİ, S., *Elektrokimya I*, AÜFF, Ankara, 1978.
- ÜNERİ, S., *Elektrokimya II*, AÜFF, Ankara, 1979.

Dizin

- Akım şiddeti, 35, 37
 ve sıcaklık, 33
 Akım verimi, 331
 Akimov, G., 367
 Akümülatör, 300
 Edison, 302
 gümüş-çinko, 303
 kurşunlu, 301
 nikel-kadmiyum, 302
 Ampere (birim), 35
 tanım, 35, 37
 Ampermetre-Voltmetre yöntemi, 41
 Anfoprotik çözücü, 167
 Anfoterik çözücü, 167
 Anodik çözünme, 313, 366
 Anot, 229
 Aprotik çözücü, 167
 Ara faz, 1
 tanım, 2
 Ara yüz, 1, 2
 tanım, 1
 elektriklenme, 3
 Arrhenius kuramı, 114
 kusurları, 116
 temel ilkeleri, 114
 Arrhenius, S., 1, 114
 Asimetri etkisi, 81
 Asimetri potansiyeli, 277
 Asit, 166
 Brönsted-Lowry tanımı, 166
 çok protonlu, 188
 Lewis tanımı, 168
 Usanovich tanımı, 170
 Asitlik kuvveti, 168
 belirlenmesi, 168
 sırası, 168
 süper, 168
 Asitlik sabiti, 172
 çok protonlu asitlerde, 188
 ve termodinamik ayrışma sabiti, 172
 Asosiasyon, 140
 apolar, 140
 polar, 140
 Aşırı gerilim, 350
 Aşırı potansiyel, 1, 325, 350
 oluş nedeni, 356
 ve akım frekansı, 354
 ve akım yoğunluğu, 353
 ve gaz basıncı, 354
 ve sıcaklık, 354
 ve Tafel bağıntısı, 352
 ve yüzey gerilimi, 354
 ve yüzey kirleri, 354
 ve zaman, 354
 Atom yörüngesimsisi, 17
 Ayrışma,
 eksik, 8
 tam, 85
 Ayrışma derecesi, 84, 115, 117
 belirlenmesi, 85
 sayısal değerler, 163
 ve dielektrik sabiti, 98
 ve iletkenlik oranı, 85
 Ayrışma fonksiyonu, 164
 Ayrışma gerilimi, 344
 deneyle belirlenmesi, 348
 Ayrışma sabiti, 160
 ve ayrışma fonksiyonu, 164
 ve sıcaklık, 161
 Bacon, 307
 Bant kuramı, 28
 Baz, 166
 Brönsted-Lowry tanımı, 166
 Lewis tanımı, 168
 Usanovich tanımı, 170
 Bernal, J., 140
 Birincil solvasyon, 138
 Birinci tip üstün iletken, 34
 Bjerrum kritik uzaklığı, 143
 Bjerrum, N., 118, 143
 Blanc, M. Le, 357
 Brönsted, J., 166
 Brönsted-Lowry asit-baz kuramı, 166
 kusurları, 168
 Cam elektrot, 276
 Clark pili, 237
 Coulomb (birim), 36
 tanım, 36

Çözünürlük, 105, 209
 belirlenmesi, 105, 213, 284
 ortak iyon etkisi, 210
 yabancı iyon etkisi, 211, 213
 Çözünürlük çarpımı, 153, 209

Dankov, P., 368
 Davy, H., 1
 Debye-Falkenhagen etkeni, 82
 Debye-Hückel kuramı, 129
 basitleştirmeler, 133, 142
 geliştirilmesi, 142
 varsayımlar, 130
 Debye-Hückel sınır denklemi, 132
 geliştirilmiş hali, 142
 Debye, P., 1, 82, 118, 129
 Değerlik bandı, 28
 Değme korozyonu, 314
 Değme potansiyeli, 218
 Dehidrasyon adımı, 356
 Derişim gradiyenti, 336
 Derişim kutuplanması, 335
 gerilimi, 338
 Derişim pili, 228, 255
 difüzyon gerilimi olan, 258, 261
 difüzyon gerilimi olmayan, 259
 elektrolitik, 228, 255
 elektronik, 22, 8, 255
 taşımali, 261
 taşımaz, 260
 ve taşıma sayısı, 263
 Difüzyon adımı, 356
 Difüzyon akımı, 337, 372
 maksimum, 337
 Difüzyon gerilimi, 258, 266
 oluşumu, 267
 Difüzyon katsayısı, 267
 ve Fick yasası, 266
 ve iyon mobilitesi, 267
 Dinamik denge, 5
 akımları, 334
 Dipol katmanı, 5
 Dipol momenti, 137
 apolar asosiasyonda, 140
 polar asosiasyonda, 140
 Direnç (elektriksel), 35
 belirlenmesi, 41
 birimi, 38
 boyutu, 38
 iletkenin boyutlarına bağlılığı, 38
 Donnan dengesi, 274
 Donnan, F., 274
 Du Bois-Raymond ve Clark yöntemi, 235

Edison akümülatörü, 302
 Elektrikli yılan balığı, 3
 Elektriksel çift katman, 215
 Elektriksel direnç, 35
 birimi, 38
 boyutu, 38
 Elektriksel gerilim birimi, 36
 Elektriksel iş, 36
 Elektroakupunktur, 4
 Elektroanaliz, 4
 Elektrodik, 11
 Elektroforetik etki, 82
 Elektrohijrojenasyon, 363
 Elektrokaplama, 1
 Elektrokardiyogram, 4
 Elektrokimya,
 tanımı, 1, 7
 diğer bilim dallarıyla ilişkisi, 2
 Elektrokimyasal denge, 217
 Elektrokimyasal enerji dönüştürücüleri, 296
 Elektrokimyasal kinetik, 1, 326
 Elektrokimyasal kutuplanma, 335, 339
 Elektrokimyasal olay, 1
 Elektrokimyasal pil, 221, 228
 derişim, 228, 255
 galvanik, 228
 taşımali, 228
 taşımaz, 228
 ve yarı pil, 221
 Elektrokimyasal tepkime, 7
 tanımı, 7
 termokimyasal tepkimeden farkı, 8
 Elektrokristalizasyon, 365
 Elektrolit, 3, 47
 çözeltisi, 48, 75
 gerçek, 48
 kuvvetli, 73
 potansiyel, 48, 74
 tanımı, 47
 zayıf, 74
 Elektrolitik ayrışma kuramı, 1, 114
 Elektrolitik iletkenlik, 45
 yönü, 45
 ve Ohm yasası, 339
 ve sıcaklık, 46
 Elektroliz, 4, 327
 düzeneği, 327
 yasaları, 330
 Elektromotor kuvvet, 233
 Elektron denizi modeli, 4, 24
 başarısızlıkları, 28
 Elektron içeren faz, 4
 Elektronik asit-baz kuramı, 168
 Elektronik iletkenlik, 30
 ve akım yönü, 30, 31

- Elektron mekanizması, 363
 Elektrosentez, 4
 Elektrot, 215
 Ag-AgCl, 224
 amalgam, 223
 ametal, 222
 dört fazlı, 225
 iki fazlı, 221
 kalomel, 224
 kinhidron, 225
 metal, 222
 redoks, 225
 şeması, 223
 tanım, 215
 tek fazlı, 225
 tepkimesi, 223
 üç fazlı, 224
 yapısı, 221
 yükseletgenme-indirgenme, 225
 ve yarı pil, 221
 Elektrot potansiyeli, 217
 standart, 246
 ve derişim, 242
 ve etkinlik katsayısı, 279
 Elektrovalent bağ, 16
 Emk, 233
 Enerji dönüştürücüler,
 elektrokimyasal, 296
 fotovoltaik, 306
 termiyonik, 306
 termoelektrik, 306
 Enerji uçuşumu, 28
 Erdey-Gruss, T., 358
 Erozyon, 3, 311
 korozyondan farkı, 311
 Eşdeğer iletkenlik, 66
 birimi, 66
 cgs sistemine göre, 66
 değerleri, 73
 deneyle belirlenmesi, 68
 maksimum değer, 77
 sıcaklık katsayısı, 79
 sıfır derişimdeki, 76
 sonsuz seyrelimdeki, 76
 tanımı, 66
 ve çözücü, 74, 98
 ve derişim, 67, 80
 ve elektrolitler, 73
 ve hidroliz derecesi, 111
 ve iyon iletkenliği, 92
 ve öz iletkenlik, 67
 ve seyrelim, 76
 ve sıcaklık, 78
 Eşdeğerlik noktası, 203
 Eşlenik asit-baz çifti, 166
 Etkin derişim, 119
 Etkinleşmiş kompleks, 8
 Etkinlik, 119
 belirlenmesi, 119
 elektrolitlerin, 120
 yonların, 120
 ortalama, 121
 tanım, 119
 tuzun, 121
 ve derişim, 119
 Etkinlik çarpımı, 209
 Etkinlik katsayısı, 119
 belirlenmesi, 120, 123, 148
 molal, 120
 molar, 120
 oransal, 120
 ortalama, 121
 tanım, 120
 ve değerlik çarpımı, 125
 ve derişim, 121, 124
 ve elektrot potansiyeli, 279
 ve iyon yükü, 125
 Etonyum iyonu, 138
 Evans, U., 367
 Falkenhagen, H., 82
 Faraday (birim), 38
 Faraday'ın elektroliz yasaları, 330
 Faraday, M., 1, 330
 Féry pili, 298
 Fick yasası, 266, 337
 Fokin, S., 362
 Fosil enerji kaynakları, 304
 Fotokimyasal tepkime, 7
 Fotovoltaik enerji dönüştürücüler, 306
 Fowler, R., 140
 Frumkin, A., 358
 Galvanik pil, 228
 taşımali, 231
 taşımaz, 230
 Galvani, L., 1
 Galvani potansiyeli, 217
 Galvanoplasti, 359
 Gaz çıkışı adımı, 357
 Gazların iletkenliği, 45
 Geçiş elementleri, 15
 Gerçek elektrolit, 48, 159
 Gerçek taşıma sayısı, 52
 Gerilim verimi, 309
 Ghosch, J., 118
 Gibbs-Helmholtz denklemi, 237
 Gouy bölgesi, 219

- kalınlığı, 220
 Görünür taşıma sayısı, 53
 Grothuss iletkenliği, 96
 ve dielektrik sabiti, 96
 Grove, W. R., 307
 Gümüş-çinko akümülatörü, 303
- Hantzsh, A., 118
 Hareketli sınır yöntemi, 55
 Hayat sıvısı, 1
 Helmholtz bölgesi, 219
 geçerliği, 220
 kalınlığı, 220
 Helmholtz, H., 219
 Helmholtz modeli, 219
 kusurları, 219
 Heyrovsky, J., 370
 Hidrasyon, 62
 ısı, 139
 kabuğu, 141
 sayıları, 147
 Hidrojen-oksijen pili, 307
 Hidrokarbon-hava pili, 308
 Hidroliz, 179
 sabiti, 180
 Hidroliz derecesi, 180
 belirlenmesi, 182
 ve sıcaklık, 184
 Hidrolizleşme kesri, 180
 ve hidroliz sabiti, 1181
 Hidronyum iyonu, 138
 Hittorf yöntemi, 50
 Hückel denklemi, 143
 Hückel, E., 1, 118, 129, 143
- İdeal kutuplanmış elektrot, 341
 İkinci solvasyon, 138
 İkinci tip üstün iletken, 34
 İletkenlik, 40
 birimi, 40
 boyutu, 40
 tanımı, 40
 İletkenlik bandı, 28
 İletkenlik kabı, 68
 kap sabiti, 68
 İletkenlik oranı, 85
 İletkenlik titrasyonu, 106
 İndikatör, 192
 renk değiştirme aralığı, 192, 196
 renk değiştirme mekanizması, 192
 sabiti, 194
 tanımı, 192
 İndirgenme potansiyeli, 246
- İnhibitör, 322
 İyon, 47
 solvatize, 47
 İyon atmosferi, 81, 117
 asimetrik, 81
 erimiş tuzlarda, 101
 kanıtlanması, 82
 simetrik, 81
 İyon çarpımı (suyun), 161
 İyon çifti, 85, 99, 143
 oluşumu, 86, 99
 ve derişim, 85
 ve dielektrik sabiti, 85, 99, 144
 ve iyon çapı, 85, 144
 ve iyon yükü, 85, 144
 ve sıcaklık, 85
 İyon-dipol etkileşmesi, 140
 İyon dördüzleri, 145
 İyon etkinlikleri, 121
 ortalama, 121
 tanımı, 121
 İyon gücü, 127
 İyonik, 11
 İyonik bağ, 16
 İyon iletkenliği, 89
 belirlenmesi, 90
 değerleri, 91, 99
 tanımı, 89
 ve eşdeğer iletkenlik, 92
 ve taşıma sayısı, 91
 İyon konstitüenti, 58
 İyonlar içeren faz, 46
 gerçekleştirilişi, 46
 tanımı, 46
 İyonlaşma derecesi, 87
 ve dielektrik sabiti, 98
 İyon mobilitesi, 94
 birimi, 94
 denel değerler, 97
 denel olarak belirlenmesi, 97
 hesaplanmış değerler, 95
 tanımı, 94
 ve Grothuss iletkenliği, 96
 ve iyon iletkenliği, 94
 ve sıcaklık, 97
 İyonofor, 48
 İyonojen, 48
 İyonojenik tepkime, 49
 İyon ögesi, 58
 İyon üçüzleri, 85, 145
 oluşumu, 145
- Jacobi, B., 359

- Kalp elektrosu, 3
 Kap sabiti, 68
 belirlenmesi, 68
 biçimi, 68
 birimi, 68
 tanımı, 68
 Karışık iletkenlik, 45, 103
 Katı hal fiziği, 10
 Katodik koruma, 323
 Katot, 229
 Kırık kemiklerdeki akımlar, 3
 Kimyasal bağ, 16
 Kimyasal kutuplanma, 335
 Kistyakovsky, V., 367
 Kondüktometri, 4, 106
 Konjuge asit-baz çifti, 166
 Koordinasyon sayısı, 141
 Korozyon, 1, 2, 311
 değme, 314
 erozyondan farkı, 311
 inhibitörü, 322
 korunma, 321
 mekanizması, 314
 örnekleri, 315
 zararları, 321
 Kovalent bağ, 17
 Kritik akım şiddeti, 33
 Kritik alan, 32
 ve sıcaklık, 32
 Kritik geçiş sıcaklığı, 31
 Kronopotansiyometri, 372
 Kulometre, 331
 Kurşunlu akümülatör, 301
 Kutuplanma, 297, 329
 derişim, 335
 elektrokimyasal, 339
 Kuvvetli asit, 73, 168
 Kuvvetli baz, 73, 168
 Kuvvetli elektrolit, 73, 116
- Lalande pili, 299
 Leclanché pili, 297
 kuru, 297
 Lewis, G. N., 129
 Lewis'in asit-baz kuramı, 168
 kusurları, 169
 Lewis, K., 168
 Linhart, 129
 Lityum iyonu, 138
 Lowry, T., 166
- Mağnezyum pili, 298
 Maksimum difüzyon akımı, 337
- Meissner etkisi, 33
 ve kritik alan, 33
 Metalik bağ, 16
 Metalik iletkenlik, 30
 Metal kalıplar, 4
 Metal kaplama, 4, 359
 Metallerin elektrik iletkenliği, 12, 16, 26
 ve sıcaklık, 31
 Metallerin elektron yayması, 12, 27
 Metallerin erime noktaları, 12, 14
 Metallerin ısı iletkenliği, 26
 Metallerin işlenebilirliği, 12
 Metallerin özellikleri, 12
 Metallerin öz kütleleri, 13
 Metallerin rengi, 12, 27
 Metalurji, 2
 Mikro pil, 314
 Milner, S., 118
 Modern bağ kuramı, 17
 Molal etkinlik katsayısı, 120
 Molar etkinlik katsayısı, 120
 Molekül antibağ yörüngesi, 18, 20
 Molekül bağ yörüngesi, 18, 20
 Molekülleşme adımı, 357
 Molekül yörüngesi, 17, 20
 bandı, 20
 Müller, C., 357
- National Carbon Company pili, 299
 Nernst denklemi, 243
 Nernst, W., 1, 293, 357
 Nikel-kadmiyum akümülatörü, 302
- Ohm (birim), 38
 boyutu, 38
 tanımı, 38
 Ohm yasası, 35
 ve elektrolitik iletkenler, 339
 Onsager denklemi, 83
 geliştirilmesi, 84
 Onsager, L., 83
 Oransal etkinlik katsayısı, 120
 Ortaklaşa bağ, 17, 19
 yönelmemiş, 19
 yönelmiş, 17
 Ortalama etkinlik katsayısı, 121
 Ortalama iyon derişimi, 121
 Ortalama iyon etkinliği, 121
 Ostwald, W., 163
- Öz direnç, 39
 boyutu, 39

- değerleri, 39
tanımı, 39
Öz iletkenlik, 40, 64
boyutu, 40
değerleri, 65, 69, 101
suyun, 70
tanımı, 40, 64
ve derişim, 65
- Pasifleşme, 324, 366
kimyasal, 324
mekanik, 325
- pH, 189
arı suda, 190
belirlenmesi, 190, 288
önemi, 189
sınırları, 191
tanımı, 189
ve pH_a , 189
ve pOH , 191
- Pil, 4, 9
Pil gerilimi, 230
derişim pillerinde, 241
ve çözünürlük, 284
ve denge sabiti, 284
ve derişim, 241
ve elektromotor kuvvet, 233
ve elektrot potansiyelleri, 230
ve enerji, 230
ve iyon değerlikleri, 283
ve pH, 288
ve serbest enerji, 230, 238
ve voltmetre, 233
- Pil şeması, 229
Pil tepkimesi, 223
ve elektrot tepkimeleri, 223
ve enerji, 229
ve serbest enerji, 229
- Poggendorf, J., 234
Poggendorf yöntemi, 234
Polarograf, 369
Polarografi, 4, 339, 369
Polarogram, 370
Potansiyel elektrolit, 48, 73, 159
Potansiyometri, 4
Potansiyometrik titrasyon, 290
diferansiyel, 294
Protofilik çözücü, 167
Protofobik çözücü, 167
Protojenik çözücü, 167
Protolitik denge, 172
Protolitik tepkime, 167
- Radyokimyasal tepkime, 8
Raman spektrumu, 118
Randall, M., 127
Rive, C. De la, 314
Robinson, R. A., 145
Ruben-Mallory pili, 299
- Sementasyon, 26
Sera etkisi, 305
Sert üstün iletken, 34
Seyrelim, 75
Seyreltme yasası, 160
Ostwald bağıntısı, 163
Sıcaklık katsayısı, eşdeğer iletkenlikte 78
Sıfır çözeltisi, 216
Sıfır yük potansiyeli, 216
Sıvı değme gerilimi, 271
ve difüzyon gerilimi, 272
Siemens (birim), 40
Smits, A., 358
Solvaliz, 112
derecesi, 112
Solvasyon, 60, 138
birincil, 138
ısıları, 139
ikincil, 138
kabuğu, 138
protonlarda, 138
sayısı, 62
Solvatize iyon, 47, 60, 138
hareket mekanizması, 141
Sorensen, S., 189
Standart elektrot potansiyeli, 246, 248
anlamı, 246
indirgenme, 246
yükseletgenme, 246
Standart pil, 236
Clark pili, 237
Weston pili, 236
Stokes, R. H., 145
Sutherland, W., 118
Suyun iyon çarpımı, 161
ve sıcaklık, 161
Suyun yapısı, 140
Süper asidik çözelti, 168
- Tafel bağıntısı, 352
Tafel, I., 352, 357
Tampon çözeltiler, 197
etki mekanizması, 198
tanım, 197
ve seyreltme, 201
ve sıcaklık, 199

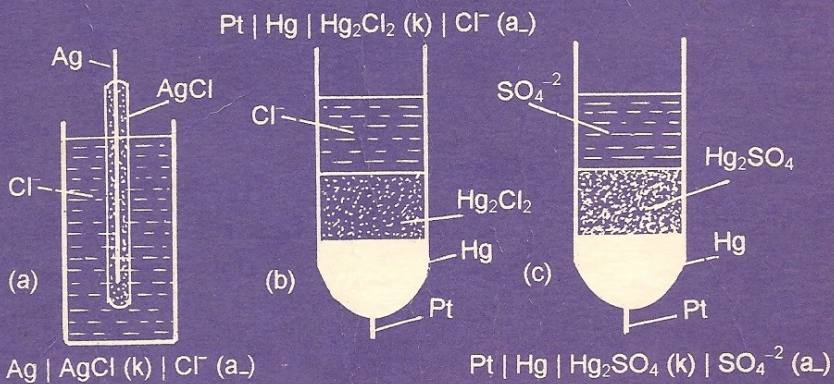
- Tampon değeri, 197
 asit eklenmesine karşı, 200
 baz eklenmesine karşı, 200
 tanımı, 197
- Tampon etkisi, 197
- Tampon indeksi, 197
- Taşıma sayısı, 50
 çözöcüyü bağıllığı, 63
 deneyle belirlenmesi, 50, 264
 derişime bağıllığı, 60
 eriyiklerde, 103
 gerçek, 52
 görünür, 53
 hareketli sınır yöntemiyle, 55
 Hittorf yöntemiyle, 50
 potansiyometrik yöntemle, 264
 sıcaklıkta değişimi, 63
 tanımı, 50
 ve ayırışma sabitleri, 188
 ve derişim pilleri, 264
- Tautomerik denge, 192
- Termiyonik enerji dönüştürücüleri, 306
- Termodinamik ayırışma sabiti, 160
 ve sıcaklık, 161
- Termoelektrik enerji dönüştürücüleri, 306
- Termokimyasal tepkime, 7
- Titrasyon eğrileri, 203
 aynı kuvvette asit karışımları için, 207
 çok zayıf asit+kuvvetli baz için, 206
 dibazik asit+kuvvetli baz için, 207
 iki asit karışımı+kuvvetli baz için, 206
 kuvvetli asit+kuvvetli baz için, 203
 zayıf asit+kuvvetli baz için, 205
 zayıf asit+zayıf baz için, 207
 zayıf baz+kuvvetli asit için, 206
- Tuz köprüsü, 231, 275
 difüzyon gerilimi, 276
- Usanovich'in asit-baz kuramı, 170
 Brönsted kuramıyla ilişkisi, 170
 kusurları, 171
 üstünlükleri, 170
- Usanovich, M., 170
- Ünipoal iletkenlik, 45, 103
 nedeni, 104
 örnekler, 103
- Üstün iletkenlik, 31
 birinci tip (yumuşak), 34
 ikinci tip (sert), 34
 uygulanma alanları, 34
 ve akım şiddeti, 32
 ve kritik alan, 32
- Van Laar, J., 118
- Van't Hoff, J., 114
- Volmer, M., 358
- Volt (birim), 36
 tanımı, 36
- Volta, A., 1
- Voltmetri, 369
 sabit akımda, 372
- Volta potansiyeli, 218
- Voltmetre-ampemetre yöntemi, 41
- Washburn kabı, 52
- Weston pili, 236
 doymamış, 237
 doymuş, 236
- Wheatstone köprüsü, 42, 70
 çözeltiler için, 70
- Wien, 82
- Wien etkeni, 83
- Wien olayı, 82
- Yakıtlı pil, 304, 307
 çeşitleri, 307
 hidrojen-oksijen, 307
 hidrokarbon-hava, 308
 üstünlükleri, 306
- Yalıtkanlar, 26
 iletkenlik davranışı, 26
- Yarı dalga potansiyeli, 371
- Yarı iletkenler, 29
 iletkenlik davranışı, 29
- Yarı pil, 221
- Yumuşak üstün iletken, 34
- Yükseltgenme potansiyeli, 246
- Yüksüzleşme adımı, 356
- Yüksüzleştirme potansiyeli, 344
- Zar dengesi, 274
- Zar gerilimi, 273
- Zayıf asit, 168
- Zayıf baz, 168
- Zeren, M. A., 146



BİRSEN YAYINEVİ

ELEKTROKİMYA

Prof. Dr. M. Ayhan ZEREN



Önsöz

Kimya, Kimya Mühendisliği veya Kimya Öğretmenliği lisans öğrenimi gören öğrencilere elektrokimyanın temel bilgilerini vermek için hazırlanan bu kitap daha önce dört defa basılmış, yeniden gözden geçirilerek ve sayfa düzeni değiştirilip yeniden dizilerek kullanıma sunulmuştur.

Modern elektrokimyanın asıl konusu elektrikli ara fazlarda meydana gelen olaylardır. Fakat buna geçmeden önce, ara fazların birinci yanını oluşturan elektronik iletkenlerin ve ikinci yanını oluşturan elektrolitik iletkenlerin yapılarının ve özelliklerinin öğrenilmesi gerekir. Bunlar öğrenildikten sonra ara yüzde neler olup bittiği daha iyi anlaşılabilir.

Giriş bölümünden sonra kitabın ikinci bölümünde elektronik iletkenler hakkında bilgi verilmiştir. Elektrolitik iletkenlerin yapısı ve özellikleri üçüncü, dördüncü ve beşinci bölümlerde incelenmiştir. Geri kalan altı bölümde de ara fazdaki olaylar üzerinde durulmuştur. Her kesimin sonuna sorular ve gerekiyorsa sorunlar konmuş, böylece kitabı okuyan öğrencinin neler öğrendiğini denetleyebilmesine olanak sağlanmıştır. Çeşitli sorunların nasıl çözüleceğini gösteren birçok örnek metin içinde yer almaktadır. Çözülmemiş olan sorunların yanıtları da ilgili kesimin sonunda verilmiştir.

Her bakımdan daha ilgi çekici bir hale getirilmesine çalışılan kitabın ilgilenenlere yararlı olacağını ümit ediyorum.

M. A. Z.

İçindekiler

BİRİNCİ BÖLÜM Giriş 1

- 1.1 Ara Yüz ve Ara Faz Nedir? 1
- 1.2 Ara Yüzler Niçin Elektriklidir? 4
- 1.3 Elektrokimyasal Tepkimeler 6
- 1.4 Elektrokimyasal ve Termal Tepkimelerin Farkı 7
- 1.5 Elektrokimya Dersinde Neleri Öğrenmeliyiz? 10

İKİNCİ BÖLÜM Metal Fazı 12

- 2.1 Metallerin Fiziksel Özellikleri 12
- 2.2 Metalik Bağ 16
- 2.3 Metal Özelliklerinin Metalik Bağ Kavramıyla Açıklanması 24
- 2.4 İletkenlikle İlgili Ek Bilgiler 30
- 2.5 Üstün İletkenler 31
- 2.6 Ohm Yasası ve Elektriksel Direnç 35
- 2.7 Elektriksel Birimler 35
- 2.8 Bir İletkenin Direnci Nasıl Belirlenir? 41

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM Elektrolitik İletkenlik 45

- 3.1 İyonlar İçeren Fazlar 46
- 3.2 Taşıma Sayısı 49
- 3.3 Taşıma Sayılarından Çıkarılan Bazı Sonuçlar 58
- 3.4 Elektrolitik İletkenlerin Öz İletkenliği 64
- 3.5 Eşdeğer İletkenlik 66
- 3.6 İletkenlik Verilerinden Çıkarılan Sonuçlar 72
- 3.7 Sıcaklığın ve Derişimin Eşdeğer İletkenliğe Etkisi 78
- 3.8 İyon İletkenlikleri 89
- 3.9 İyon Mobiliteleri 93
- 3.10 Sudan Başka Çözücülerle Yapılan Çözeltilerin İletkenliği 98
- 3.11 Erimiş Tuzların İletkenliği 100
- 3.12 Katı Tuzların İletkenliği 103
- 3.13 İletkenlik Ölçmeleriyle İlgili Bazı Uygulamalar 105

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM Etkinlik Katsayısı 114

- 4.1 Elektrolitik Ayrışma Kuramının Temelleri 114
- 4.2 Arrhenius Kuramının Kusurları 116

VI

- 4.3 Elektrolit Çözeltilerinde Etkinlik Katsayısı 119
- 4.4 Yabancı Tuzların Etkisi - İyon Gücü 126
- 4.5 Debye-Hückel Kuramı 129
- 4.6 İyon-Çözücü Etkileşimleri 137
- 4.7 Sulu Çözeltilerin Moleküler Yapısı 139
- 4.8 Debye-Hückel Kuramının Geliştirilmesi 142
- 4.9 Etkinlik Katsayısının Deneyle Belirlenmesi 148

BEŞİNCİ BÖLÜM İyonlu Çözeltilerde Denge 159

- 5.1 Giriş 159
- 5.2 Seyreltme Yasası 160
- 5.3 Asitler ve Bazlar 166
- 5.4 Protolitik Denge 172
- 5.5 Hidroliz 179
- 5.6 Çok Protonlu Asitlerin Ayrışma Sabitleri 188
- 5.7 pH 189
- 5.8 İndikatörler 192
- 5.9 Tampon Çözeltiler 197
- 5.10 Titrasyon Eğrileri 203
- 5.11 Çözünürlük Çarpımı 208

ALTINCI BÖLÜM Ara Yüzlerdeki Elektriksel Potansiyeller 215

- 6.1 Elektrot Potansiyelinin Oluşumu 215
- 6.2 Ara Yüzlerin Yapısı 219
- 6.3 Elektrot Çeşitleri 221

YEDİNCİ BÖLÜM Elektrokimyasal Piller 228

- 7.1 Elektrokimyasal PİL Nedir? Nasıl Çalışır? 228
- 7.2 PİL Gerilimi Nasıl Belirlenir? 233
- 7.3 Elektrokimyasal Pillerin Termodinamiği 237
- 7.4 Elektrot Potansiyelinin Derişime Bağlılığı 241
- 7.5 Standart Elektrot Potansiyelleri 246
- 7.6 Derişim Pilleri 255
- 7.7 Difüzyon Gerilimleri 266
- 7.8 Sıvı Değme Gerilimi 271
- 7.9 Zar Gerilimi 273
- 7.10 Tuz Köprüsü 275
- 7.11 Cam Elektrot 276

SEKİZİNCİ BÖLÜM Gerilim Ölçmelerinin Uygulamaları 279

- 8.1 Gerilim Değerlerinden Etkinlik Katsayısı Belirlenmesi 279
- 8.2 Gerilim Değerlerinden İyon Değerliklerinin Belirlenmesi 283
- 8.3 Gerilim Değerlerinden Denge Sabiti ve Çözünürlük Belirlenmesi 284
- 8.4 Gerilim Değerlerinden pH Belirlenmesi 288
- 8.5 Potansiyometrik Titrasyon 290

DOKUZUNCU BÖLÜM Elektrokimyasal Enerji Kaynakları 296

- 9.1 Basit Piller 297
9.2 Tersinir Piller: Akümülatörler 300
9.3 Yakıtlı Piller 304

ONUNCU BÖLÜM Korozyon 311

- 10.1 Korozyonun Oluşumu 311
10.2 Korozyon Örnekleri 315
10.3 Korozyonun Zararları ve Korozyondan Korunma 321

ONBİRİNCİ BÖLÜM Elektrokimyasal Kinetik 326

- 11.1 Elektrolizin Anlamı 326
11.2 Elektroliz Yasaları 330
11.3 Dinamik Denge Akımları 333
11.4 Kutuplanma Olayının Ayrıntıları 335
11.5 Ayrışma Gerilimi 344
11.6 Ayrışma Geriliminin Deneyle Belirlenmesi 348
11.7 Aşırı Gerilim - Aşırı Potansiyel 350
11.8 Aşırı Potansiyelin Oluş Nedenleri 356
11.9 Elektrolizle Metal Kaplama 359
11.10 Elektrolitik Tepkimelerinin Mekanizması 361
11.11 Metallerin Pasifleşmesi 365
11.12 Polarografi 369
11.13 Elektrolizdeki Elektrot Olaylarına Toplu Bir Bakış 373

KAYNAKLAR 383**DİZİN 385**